N° D'ORDRE
179

# THÈSES

PRÉSENTÉES

## A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

JACQUES SATGÉ

---

1re THÈSE. — ÉTUDE DES HYDRURES D'ALCOYLGERMANIUM.

2e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

**Soutenues le 4 novembre 1961 devant la Commission d'examen.**

MM. LESBRE ..... *Président.*
COLONGE (invité). }
MATHIS ..... } *Examinateurs.*
LAFOURCADE... }

---

PARIS
MASSON ET Cie, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1961

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546524_0031

2715/63

N° D'ORDRE
179

# THÈSES

PRÉSENTÉES

## A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

JACQUES SATGÉ

---

1re **THÈSE.** — ÉTUDE DES HYDRURES D'ALCOYLGERMANIUM.

2e **THÈSE.** — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

**Soutenues le 4 novembre 1961 devant la Commission d'examen.**

MM. LESBRE ..... *Président.*
COLONGE (invité). } *Examinateurs.*
MATHIS ..... }
LAFOURCADE... }

---

PARIS
MASSON ET Cie, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1961

# UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

# FACULTÉ DES SCIENCES

*Administration :*

| | | |
|---|---|---|
| MM. | DURAND | Doyen. |
| | CASTERAS | Assesseur. |

*Honorariat :*

| | | |
|---|---|---|
| MM. | CAMICHEL | Professeur honoraire, Membre de l'Institut. |
| | CAPDECOMME | Doyen honoraire. |
| | CHALAUD | Professeur honoraire. |
| | DELTHEIL | Recteur honoraire, Doyen honoraire. |
| | DUPOUY | Doyen honoraire, Membre de l'Institut, Directeur général honoraire du C. N. R. S. |
| | JACOB | Professeur honoraire, Membre de l'Institut. |
| | MIGNONAC | Professeur honoraire. |

*Professeurs :*

| | | |
|---|---|---|
| MM. | DELTHEIL | Calcul différentiel et intégral. |
| | VANDEL | Zoologie, Membre de l'Institut. |
| | CATHALA | Chimie physique et électrochimie. |
| | ESCANDE | Mécanique des fluides, Membre de l'Institut. |
| | JACQUES | Mathématiques générales. |
| | DUPOUY | Physique, Membre de l'Institut. |
| | GAUSSEN | Botanique, Correspondant de l'Institut. |
| | CASTERAS | Géologie. |
| | BEDOS | Chimie. |
| | CAPDECOMME | Minéralogie. |
| | DUPIN | Radioélectricité. |
| | TEISSIÉ-SOLIER | Électrotechnique. |
| | NOUVEL | Biologie générale. |
| | GALLAIS | Chimie. |
| | DURAND | Physique. |
| | FERT | Physique. |
| | DIEHL | Agronomie. |
| | COMBES | Mécanique rationnelle et appliquée. |
| | LESBRE | Chimie organique. |
| | BLAIZOT | Physiologie. |
| | BRUNEL | Physiologie végétale. |
| | MORQUER | Cryptogamie. |
| | HURON | Mathématiques appliquées. |
| | FOUCHÉ | Physique du globe. |
| | MARGULIS | Pédologie. |
| | TRICHE | Chimie analytique et spectrographie. |
| | PASQUALINI | Mathématiques. |
| | LEDOUX | Zoologie appliquée. |
| | RIVALS | Agriculture. |
| | PERRIER | Physique. |
| | MATHIS | Chimie. |
| | ORLIAC | Géochimie et minéralogie. |
| | LAFOURCADE | Physique. |

RIJKS UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

M. ANGELIER ..... Zoologie.
Mlle DE FERRE ..... Botanique.
MM. FARRAN ..... Minéralogie et géotechnique.
LAUDET ..... Physique théorique et calcul numérique.
SERFATY ..... Biologie animale.
NOUGARO ..... Hydraulique générale et appliquée.
LAGASSE ..... Électrotechnique.
GARDY ..... Génie chimique.
BLANC ..... Physique nucléaire.
BIREBENT ..... Électronique appliquée.
VOIGT ..... Chimie minérale.
LEREDDE ..... Botanique.
LELUBRE ..... Géologie.

*Professeurs sans chaire :*

MM. BAYET ..... Physique.
BOUGHON ..... Mathématiques.
GOUYON ..... Mathématiques générales.
LACROIX ..... Techniques agricoles.
HAMANT ..... Botanique.
Mme BRUNEL ..... Physiologie végétale.
MM. GAUTIER ..... Physique propédeutique.
GAUMONT ..... Zoologie.
Mlle BERDUCOU ..... Physiologie végétale.
M. MASDUPUY ..... Chimie propédeutique.

*Maîtres de conférences :*

MM. LALAGUE ..... Mathématiques.
BLANCHARD ..... Mathématiques.
LASCOMBES ..... Botanique.
MARONI ..... Chimie.
SECONDAT ..... Zootechnie et hydrobiologie appliquée.
MIQUEL ..... Chimie propédeutique.
PICCA ..... Physique.
RAYNAUD Pierre ..... Physiologie animale.
GERBER ..... Mécanique des fluides.
ASSELINEAU ..... Chimie biologique.
MERIC ..... Mathématiques appliquées.
COLIN ..... Physique.
BEETSCHEN ..... Biologie générale.
PULOU ..... Minéralogie.
MARTIN ..... Physiologie végétale.
LACOSTE ..... Électrotechnique.
AGID ..... Physiologie.
BONNET ..... Maître de conférences adjoint.

*Chargé de cours :*

M. PALOQUE ..... Astronomie.

*Chargé de conférences :*

M. BOUIGUE ..... Astronomie.

*Secrétariat :*

M. ARGILAS ..... Secrétaire principal.

A MON MAÎTRE

MONSIEUR MICHEL LESBRE

Professeur à la Faculté des Sciences de Toulouse,
Directeur du Centre de Catalyse et de Pétrochimie.

A MA MÈRE

Toutes mes recherches ont été effectuées au Laboratoire de Chimie Organique et des Organo-Métalliques de la Faculté des Sciences, sous la direction de mon Maître, M. le Professeur Lesbre, qui en a été l'inspirateur et le guide constant.

Qu'il me soit permis de lui exprimer ici le témoignage de ma profonde gratitude et de mon affectueuse reconnaissance pour les marques d'intérêt et de confiance qu'il n'a cessé de me prodiguer.

Je remercie M. le Professeur Colonge qui m'a fait le grand honneur de venir de Lyon pour juger mon travail. Je le prie de croire à ma respectueuse reconnaissance. Je le remercie en outre d'avoir bien voulu faire effectuer dans son Centre les microanalyses de mes produits.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à M. le Professeur Mathis qui m'a toujours réservé un accueil extrêmement bienveillant et m'a permis de bénéficier des installations de spectrographie infra-rouge de son Laboratoire.

Je prie M. le Professeur Lafourcade qui a bien voulu faire partie de mon jury de trouver ici mes remerciements respectueux.

J'adresse mes remerciements à Mme Mathis pour son aimable collaboration dans l'analyse spectrale infra-rouge de mes dérivés.

# ÉTUDE
# DES HYDRURES D'ALCOYLGERMANIUM (*)

Par Jacques SATGÉ

## INTRODUCTION

Si la liaison Ge — C dans les composés alcoylés du germanium est remarquablement solide en comparaison de la liaison Sn — C dans les composés organostanniques, par contre, la labilité de la liaison Ge-H dans les hydrures d'alcoylgermanium $R_3GeH$, $R_2GeH_2$, $RGeH_3$ est amplement démontrée dans différents types de réactions que nous allons exposer ici.

Vingt nouveaux hydrures d'alcoylgermanium des trois types, réactifs de base de nos recherches, ont été isolés au laboratoire.

Leurs synthèses, leurs principales propriétés physiques et leurs spectres infra-rouges sont décrits dans la première partie de ce travail (1).

Nos premières recherches furent principalement consacrées à la synthèse de germanes fonctionnellement substitués. Nous avons observé que les hydrures d'alcoylgermanium comme les dérivés isologues du silicium et de l'étain présentaient une grande réactivité vis-à-vis des liaisons insaturées carbone-carbone et se condensaient très facilement avec les dérivés oléfiniques et acétyléniques. L'addition à des alcènes et des alcynes fonctionnellement substitués a permis d'introduire divers groupements fonctionnels dans les molécules organogermaniques (2) (3).

La condensation des hydrures d'alcoylgermanium avec les diazodérivés a permis de greffer certains groupements fonctionnels en position α par rapport à l'atome de germanium (2).

---

(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Toulouse pour obtenir le grade de Docteur ès sciences physiques et soutenue le 4 novembre 1961 devant la Commission d'examen.

(1) J. Satgé, R. Mathis-Noël et M. Lesbre, *C. R. Acad. Sci.*, 1959, **249**, 131.

(2) M. Lesbre et J. Satgé, *C. R. Acad. Sci.*, 1958, **247**, 471.

(3) M. Lesbre et J. Satgé, *C. R. Acad. Sci.*, 1960, **250**, 2220.

L'ensemble de ces réactions d'addition et de condensation fait l'objet de la deuxième partie de notre travail.

Dans un troisième chapitre est décrit un nouveau mode de synthèse de la liaison Ge — C par action des organo-magnésiens actifs tels que le chlorure d'allylmagnésium et le chlorure de benzylmagnésium sur les hydrures d'alcoylgermanium.

Enfin un dernier chapitre est consacré à la réactivité de la liaison Ge — H dans les réactions avec divers composés minéraux et organiques comme les échanges hydrogène-halogène, où le pouvoir réducteur des hydrures d'alcoylgermanium est particulièrement mis en évidence [4].

Des réactions de clivage partiel sur les dihydrures nous ont permis d'isoler de nouveaux halogéno-hydrures d'alcoylgermanium du type $R_2GeHX$.

Dans toutes nos réactions, nous avons observé une réactivité croissante de la liaison Ge — H, quand on passe des mono- aux di- et aux trihydrures d'alcoylgermanium.

Il est à noter que la valeur de l'électronégativité attribuée à l'élément germanium diffère considérablement suivant les auteurs comme il ressort du tableau ci-dessous :

| Élément | Pauling [5] | Sanderson [6] | Allred et Rochow [7] | Fineman et Daignault [8] |
|---|---|---|---|---|
| C . . . . . | 2,5 | 2,47 | 2,60 | 2,57 |
| Si. . . . . | 1,8 | 1,74 | 1,90 | 1,90 |
| Ge. . . . . | 1,7 | 2,31 | 2,00 | 2,02 |
| Sn. . . . . | 1,7 | 2,02 | 1,93 | — |

Si l'on admet les chiffres les plus récents qui découlent de l'étude par résonance magnétique nucléaire des composés organiques tétravalents du groupe IV (Allred et Rochow), du calcul des électronégativités de Fineman et Daignault à partir de l'équation modifiée de Pauling, la haute électronégativité du germanium conférerait à la liaison Ge — H un caractère ionique moins accentué que celui des liaisons Si — H et Sn — H.

(4) M. Lesbre et J. Satgé, *C. R. Acad. Sci.*, 1961, **252**, 1976.

(5) L. Pauling, *The nature of the chemical Bond*, Cornell. Univ. Press Ithaca N. Y., 1948, 64.

(6) R. T. Sanderson, *J. Chem. phys.*, 1955, **23**, 2467.

(7) A. L. Allred et E. G. Rochow, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1958, **5**, 269.

(8) M. A. Fineman et R. Daignault, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1959, **10**, 205.

Ceci expliquerait de nombreuses anomalies que nous avons constatées dans le comportement chimique des alcoylgermanes hydrogénés et notamment une réactivité assez faible comparée à celle des silanes et stannanes isologues vis-à-vis de certains réactifs polaires en milieu aqueux, mais comme d'autre part les énergies de liaison Si — H, Ge — H et Sn — H décroissent dans cet ordre on conçoit que les alcoylgermanes se placent au point de vue de leur réactivité générale entre les alcoylsilanes et les alcoylstannanes.

Mais en tout état de cause, la chimie du germanium nous paraît très différente de la chimie de l'étain, élément à caractère métallique.

## Nomenclature des composés organiques du germanium.

On ne trouve pas malheureusement dans la littérature de nomenclature officielle pour les dérivés organiques du germanium.

Dans sa revue des composés organogermaniques parue en 1951, Johnson (9) applique exactement les règles de nomenclature en vigueur pour les dérivés du silicium en remplaçant l'appellation silane par le mot germane.

Il nous paraît plus logique de réserver le terme « germane » d'une part aux composés dérivant du germane simple $GeH_4$ qui renferment un ou plusieurs atomes d'hydrogène, tels que :

$(C_2H_5)_3GeH$ : triéthylgermane (appelé aussi triéthylgermanium hydride dans la littérature anglosaxonne) ;
$(C_2H_5)(CH_3)GeH_2$ : méthyléthylgermane (méthyléthylgermanium dihydride) ;
$CH_3GeH_3$ : méthylgermane ;

et d'autre part aux composés renfermant la liaison Ge — Ge comme :

$(C_2H_5)_3Ge — Ge(C_2H_5)_3$ : hexaéthyldigermane.

Pour nos composés de base, on les divise en trois groupes :

Monoalcoylgermanes : $RGeH_3$.
Dialcoylgermanes : $R_2GeH_2$.
Trialcoylgermanes : $R_3GeH$.

Par contre, pour les molécules non hydrogénées qui ne renferment qu'un atome de germanium, nous utilisons la terminologie classique $(CH_3)_4Ge$ tétraméthylgermanium, $(C_2H_5)_3GeCl$ chlorure de triéthylgermanium.

Quant aux dérivés fonctionnellement substitués du germanium,

(9) O. H. Johnson, *Chem. Rev.*, 1951, **48**, 259.

on peut évidemment adopter deux terminologies suivant qu'on les considère comme des composés organiques fonctionnels dérivant de composés organogermaniques, soit comme des composés organogermaniques dérivant de composés organiques fonctionnels.

Ainsi le composé $(C_2H_5)_3GeCH_2CH_2CN$ sera dénommé aussi bien triéthyl (cyano-2 éthyl) germanium que triéthylgermyl-1 cyano-2 éthane.

En appliquant notre règle donnée plus haut, le composé $(C_4H_9)_2Ge(H)-CH_2CH_2COCH_3$ devra s'appeler le dibutyl (céto-3 butyl) germane.

Pour des structures complexes, on adoptera la terminologie la mieux adaptée et la plus simple. Ainsi :

$(CH_3)_2-C(OH)-CH=C(Ge(C_2H_5)_3)-C(OH)-(CH_3)_2$ sera le diméthyl-2,5 triéthylgermyl-4 hexène-3 diol-2,5.

$(C_3H_7)_2Ge(H)-CH(CH_3)-CH_2CHO$ : dipropylgermanyl-3 butanal-1.

$(C_2H_5)_2Ge(H)-CH_2CH_2COOH$ : diéthylgermanyl-3 propanoïque.

## CHAPITRE PREMIER

# Synthèses des hydrures d'alcoylgermanium.

### I. — Préparations des halogénures d'alcoylgermanium.

*a)* **Monohalogénures** $R_3GeX$. — Les tétraalcoylgermaniums symétriques sont clivés très facilement par le brome ou l'iode en présence respectivement de bromure ou d'iodure d'aluminium comme catalyseur [10] [11].

Pour le bromure de triméthylgermanium nous avons préféré, vu la volatilité du tétraméthylgermanium $E_{760}$ : 43,5, opérer de façon indirecte. Nous avons fait réagir en tube scellé à 300°, 30,6 g de $GeCl_4$ (0,143 mole) avec 13,6 g de $(C_6H_5)_4Ge$ (0,0357 mole) [12].

$$(C_6H_5)_4Ge + 3GeCl_4 \rightarrow 4C_6H_5GeCl_3.$$

---

[10] M. Lesbre et P. Mazerolles, *C. R. Acad. Sci.*, 1958, **246**, 1708.
[11] P. Mazerolles, *Thèse Toulouse*, 1959.
[12] R. Schwarz et E. Schmeisser, *Ber.*, 1936, **69**, 579.

27 g de $C_6H_5GeCl_3$. $E_{10}$ : 102. Cl p. 100 : Calc. : 41,58. Tr. : 41,2 sont obtenus. Rdt : 76 p. 100.

Sur ce trichlorure nous avons fait réagir $CH_3MgI$ en grand excès.

$$C_6H_5GeCl_3 + 3CH_3MgI \rightarrow C_6H_5Ge(CH_3)_3 + 3MgICl \text{ (rdt : 90 p. 100).}$$

$C_6H_5Ge(CH_3)_3$. $E_{760}$ : 182 ([13]) a été clivé par le brome (en solution dans le bromure d'éthyle, en quantité strictement équimoléculaire).

C'est la liaison Ge — Noyau qui est clivée :

$$C_6H_5Ge(CH_3)_3 + Br_2 \rightarrow C_6H_5Br + (CH_3)_3GeBr.$$

Nous obtenons finalement 14 g de $(CH_3)_3GeBr$. $E_{760}$ : 113°-114° ; $n_D^{20}$ : 1,4713 ; $d_4^{20}$ : 1,542 dont les constantes sont sensiblement identiques à celles de la littérature ([14]).

$(i\text{-}C_3H_7)_3GeCl$ a été préparé suivant Anderson ([15]).

Les chlorures de trihexyl-, triheptyl- et trioctylgermanium ont été obtenus par alcoylation directe en milieu éthéré de $GeCl_4$ par un défaut d'organomagnésien :

$$GeCl_4 + 3RMgCl \rightarrow R_3GeCl + 3MgCl_2.$$

Cette réaction donne généralement un mélange de mono- et dichlorure d'alcoylgermanium et de tétraalcoylgermanium symétrique. Par distillation fractionnée, nous avons obtenu des monochlorures assez bien individualisés.

*b)* **Di-halogénures** $R_2GeX_2$. — L'action catalytique des bromure et iodure d'aluminium permet d'arriver aux dibromures ou diiodures. L'iode est ajouté directement sans solvant. Il est préférable d'isoler tout d'abord le monoiodure :

$$2(C_4H_9)_4Ge + I_2 \rightarrow 2(C_4H_9)_3GeI + C_8H_{18}$$

et traiter ensuite ce dernier dérivé par la quantité d'iode correspondant à l'équation :

$$2(C_4H_9)_3GeI + I_2 \rightarrow 2(C_4H_9)_2GeI_2 + C_8H_{18}.$$

Le rendement global de la transformation de $(C_4H_9)_4Ge$ en $(C_4H_9)_2GeI_2$ est de 90 p. 100.

$C_8H_{18}I_2Ge$. $E_{10}$ : 163 ; $n_D^{20}$ : 1,585 ; $d_4^{20}$ : 1,910. $RM_D$ : Tr. : 77,31. Calc. : 77,44.

*Anal.* : Calc. : Ge, 16,47 ; I, 57,60. — Tr. p. 100 : Ge, 16,2 ; I, 57,7.

Les dichlorures de *n*-hexyl, *n*-heptyl, *n*-octylgermanium ont été

([13]) H. Bauer et K. Burschkies, *Ber.*, 1933, **66**, 1156.
([14]) L. M. Dennis et W. I. Patnode, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1930, **52**, 2779.
([15]) H. H. Anderson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 814.

obtenus comme les trichlorures correspondants dans la réaction d'alcoylation directe de $GeCl_4$ par un défaut d'organomagnésien :

$$GeCl_4 + 2RMgCl \rightarrow R_2GeCl_2 + 2MgCl_2.$$

*c)* **Trihalogénures** $RGeX_3$. — Plusieurs méthodes de préparation des trihalogénures d'alcoylgermanium ont été exposées dans la littérature.

La synthèse directe par action des halogénures d'alcoyles sur le germanium en poudre en présence de poudre de cuivre comme catalyseur n'est pas applicable avec les halogénures d'alcoyles supérieurs.

L'addition du trichlorogermane $HGeCl_3$ aux alcènes étudiée sous différentes conditions (avec catalyseur : peroxyde de benzoyle ([16]) ([17]), acide chloroplatinique ([18]), ou sans catalyseur ([19])) donne généralement des rendements assez faibles.

Nous avons pour notre part adopté la méthode d'alcoylation partielle de $GeCl_4$ par les organomagnésiens en milieu éthéré. Cette méthode de synthèse signalée par Rochow ([20]) a été étudiée systématiquement au Laboratoire. En respectant les proportions stœchiométriques de l'équation :

$$RMgCl + GeCl_4 \rightarrow RGeCl_3 + MgCl_2.$$

Nous avons obtenu les dérivés $RGeCl_3$ avec un rendement moyen de 50 p. 100 :

Cette méthode de préparation des trichlorures paraît supérieure à la méthode préconisée par Johnson ([21]) : action du propyllithium sur $GeCl_4$ (le rendement maximum en trichlorure $C_3H_7GeCl_3$ est de 31 p. 100).

## II. — Préparations des hydrures d'alcoylgermanium.

Au début du présent travail le nombre d'hydrures organiques du germanium connus était faible. Leur étude chimique était à peine ébauchée.

En vue de leurs applications, notamment comme réactifs de départ dans la synthèse des composés organiques du germanium fonctionnelle-

---

([16]) A. K. Fischer, R. C. West et E. G. Rochow, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1954, **76**, 5878.

([17]) R. Riemschneider, K. Menge et P. Klang, *Z. Naturforschung*, 1956, **11** *b*, 115.

([18]) V. A. Ponomarenko, G. Y. Vzenkova et Y. P. Egorov, *Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R.*, 1958, **122**, 405.

([19]) A. D. Petrov, V. F. Mironov et N. G. Dzhurinskaya, *Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R.*, 1959, **128**, 302.

([20]) E. G. Rochow, R. Didtschenko et R. C. West, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 5486.

([21]) O. H. Johnson et L. V. Jones, *J. Org. Chem.*, 1952, **17**, 1172.

ment substitués 28 hydrures, ou halogénohydrures d'alcoylgermanium dont 22 inconnus jusqu'alors ont été préparés dans notre Laboratoire.

A. **Préparations citées dans la littérature.** — *a)* A partir des dérivés métalliques du sodium et du lithium. — Le premier hydrure organique du germanium connu fut le triphénylgermane : $(C_6H_5)Ge — H$.

En 1927, Kraus et Foster ([22]) préparent ce dérivé par action du bromure d'ammonium sur le triphénylgermylsodium au sein de l'ammoniac liquide :

$$(C_6H_5)_3GeNa + BrNH_4 \rightarrow (C_6H_5)_3Ge — H + BrNa + NH_3.$$

Le triéthylgermane fut préparé en 1932 par Kraus et Flood ([23]) de façon analogue dans l'ammoniac liquide :

$$(C_2H_5)_3GeLi + NH_3 \rightarrow (C_2H_5)_3GeH + NH_2Li.$$

Les méthyl-, éthyl-, propyl et isoamylgermane ont été préparés ([24]) ([25]) par action du dérivé $H_3GeNa$ sur les bromures d'alcoyles correspondants :

$$NaGe — H_3 + BrR \rightarrow RGe — H_3 + BrNa.$$

Les quantités de germanes isolées sont faibles et les rendements ne sont pas signalés.

L'éthylisoamylgermane et le di-éthylisoamylgermane ont été préparés par interaction au sein de l'éthylamine de l'éthylgermyllithium avec le bromure d'isoamyl et de l'éthylisoamylgermyllithium avec l'iodure d'éthyle ([25]).

*b)* Réduction des halogénures organogermaniques par $LiAlH_4$. — En 1947, Finholt et coll. ([26]) signalèrent une synthèse rapide des hydrures organiques de l'étain et du silicium en utilisant l'hydrure de lithium et d'aluminium $LiAlH_4$ comme agent réducteur dans les solvants organiques.

Cette nouvelle technique de réduction fut appliquée avec succès dans la préparation des hydrures organiques du germanium à partir des dérivés halogénés correspondants ([21]) ([27]) ([28]) ([29]) ([30]) ([31]).

---

([22]) C. A. Kraus et L. S. Foster, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1927, **49**, 457.
([23]) C. A. Kraus et E. A. Flood, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1932, **54**, 1635.
([24]) G. K. Teal et C. A. Kraus, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 4706.
([25]) S. N. Glarum et C. A. Kraus, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 5398.
([26]) A. E. Finholt, A. C. Bond, K. E. Wilzbach et H. I. Schlesinger, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1947, **69**, 2692.
([27]) O. H. Johnson et W. H. Nebergall, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1949, **71**, 1720.
([28]) O. H. Johnson et D. M. Harris, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 5566.
([29]) H. H. Anderson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1956, **78**, 1692.
([30]) R. Fuchs et H. Gilman, *J. Org. Chem.*, 1958, **23**, 911.
([31]) F. E. Brinckman et F. G. A. Stone, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, 1959, **11**, 24.

*c)* **Réduction par le zinc et l'acide chlorhydrique.** — West signale, en 1953 ([32]), la préparation de petites quantités de triphénylgermane et diméthylgermane par réduction du bromure de triphénylgermanium et du sulfure de diméthylgermanium par le zinc amalgamé et l'acide chlorhydrique concentré en milieu éthanol-éther.

Mais ces réactions ne semblent pas pouvoir être adoptées comme méthode systématique de préparation des hydrures d'alcoylgermanium.

*d)* **Réduction par l'hydrure de lithium.** — Dans de récents travaux, Ponomarenko et ses coll. ([18]) ont isolé une série d'hydrures et deutérures de méthyl- et éthylgermanium par réduction des bromures et chlorures correspondants par l'hydrure et le deutérure de lithium. Les rendements ne sont pas signalés.

B. **Nous exposons ci-après les deux méthodes de préparation utilisées au Laboratoire.** — 1° **Réduction des halogénures d'alcoylgermanium par $LiAlH_4$.** — Les alcoylgermanes utilisés dans notre travail ont été principalement préparés suivant la technique de Finholt et coll. ([26]) par réduction des halogénures organogermaniques avec l'hydrure double de lithium et d'aluminium en solution éthérée ou dans l'oxyde de butyle.

$$4R_nGeX_{4-n}+(4-n)LiAlH_4 \rightarrow 4R_nGeH_{4-n}+(4-n)LiX+(4-n)AlX_3. \quad (1)$$

En respectant strictement les proportions stœchiométriques de l'équation 1, une bonne partie de l'halogénure est retrouvé inchangé en fin d'opération. Nous en avons dès lors tenu compte et effectué toutes nos opérations de réduction avec un excès de 100 p. 100 d'hydrure par rapport à la quantité théorique de l'équation 1. Les rendements sont dans ce cas considérablement améliorés et approchent généralement 90 p. 100.

Les solvants utilisés dans nos préparations sont l'éther éthylique et l'oxyde de butyle.

Les dérivés $R_3GeH$ (R : méthyl, éthyl, *i*-propyl, *n*-propyl, *n*-butyl, *i*-amyl, *n*-amyl, *n*-hexyl, *n*-heptyl, *n*-octyl) ;
$R_2GeH_2$ (R : éthyl, *n*-propyl, *n*-butyl, *n*-amyl, *n*-hexyl, *n*-heptyl, *n*-octyl) ;
$RGeH_3$ (R : *n*-butyl, *n*-amyl, *n*-hexyl, *n*-heptyl, *n*-octyl) ;

ont été ainsi préparés ([1]) ([2]).

2° **Réduction par le borohydrure de sodium dans le tétrahydrofuranne.** — La réduction des halogénures de trialcoylgermanium $R_3GeX$ par le borohydrure de sodium dans le tétrahydrofuranne s'effectue avec des rendements quasi quantitatifs.

([32]) R. West, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 6080.

La réaction a lieu en deux temps. Après 3 à 4 heures de reflux dans le tétrahydrofuranne anhydre il se forme le complexe :

$$R_3GeX + NaBH_4 \rightarrow R_3Ge(BH_4) + XNa.$$

Ce complexe est décomposé par addition d'eau à la température ordinaire :

$$R_3Ge(BH_4) + 3H_2O \rightarrow R_3GeH + B(OH)_3 + 3H_2.$$

La réduction des dihalogénures de dialcoylgermanium dans les mêmes conditions expérimentales nous a conduit aux dialcoylgermanes avec des rendements de 70 p. 100.

Le tétrachlorure de germanium est réduit en germane $GeH_4$ dans le même solvant avec un rendement de 43,7 p. 100 ([33]).

Cette nouvelle méthode de préparation des hydrures d'alcoylgermanium paraît particulièrement intéressante pour la préparation des monohydrures. Par contre, la réduction des polyhalogénures en polyhydrures semble s'effectuer avec des rendements inférieurs à ceux observés avec $LiAlH_4$.

Partie expérimentale. — 12,3 g de $(C_4H_9)_3GeI$ (0,033 mole) en solution dans 100 cm³ de tétrahydrofuranne sont ajoutés peu à peu sous agitation mécanique constante à 3 g de borohydrure de sodium (0,08 mole) dans 100 cm³ de tétrahydrofuranne sec. On porte à reflux 4 heures. On refroidit ensuite à 15° (bain d'eau) et on ajoute goutte à goutte de l'eau distillée. On laisse reposer une nuit. On décante la couche organique. La couche aqueuse est extraite avec 200 cm³ d'éther en trois fois. Après avoir chassé le solvant sur grande colonne, 7,4 g de $(C_4H_9)_3GeH$ (rdt : 91 p. 100). $E_{19}$ : 121° ; $n_D^{20}$ : 1,4510 sont recueillis à la distillation.

Dans les mêmes conditions expérimentales, 22 g de $(C_4H_9)_2GeI_2$ (0,05 mole) dans 100 cm³ de tétrahydrofuranne sont ajoutés goutte à goutte à 11,8 g de borohydrure de sodium (0,312 mole) dans 200 cm³ de même solvant sec.

Après 4 heures de reflux et traitement du mélange réactionnel comme décrit plus haut, 6,6 g de $(C_4H_9)_2GeH_2$. $E_{760}$ : 172° ; $n_D^{20}$ : 1,4429 sont isolés (rdt : 70 p. 100).

Nous donnons dans les tableaux ci-après les principales constantes physiques de 29 hydrures d'alcoylgermanium. L'isoamyl-, l'éthylisoamyl- et le diéthylisoamylgermane ([25]) cités dans la littérature sans constantes physiques précises n'ont pas été inclus dans ces tableaux. Le tripropylgermane était incomplètement décrit ([21]). Sur ce nombre, vingt nouveaux hydrures ont été isolés dans notre Laboratoire. Leurs

([33]) E. D. Macklen, *J. Chem. Soc.*, 1959, 1989.

| | E. (°C) | $n_D^{20}$ | $d_4^{20}$ | $RM_D$ | | C p. 100 | | H p. 100 | | Ge p. 100 | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | calc. | tr. | calc. | tr. | calc. | tr. | calc. | tr. |
| a) *Monohydrures de trialcoylgermanium* | | | | | | | | | | | |
| $(CH_3)_3GeH$ [18] | 26/755,5 | 1,3890 | 1,0128 | 27,82 | 27,72 | — | — | — | — | — | — |
| $(C_2H_5)_3GeH$ [23] [65] | 124/760 | 1,4382 | 1,0090 | 41,97 | 41,83 | 44,81 | 44,92 | 10,03 | 10,14 | 45,15 | 45,1 |
| $(n\text{-}C_3H_7)_3GeH$ [21] | 183/742 | 1,4441 | 0,9694 | 55,71 | 55,60 | 53,28 | 53,05 | 10,93 | 10,70 | 35,78 | 35,6 |
| $(i\text{-}C_3H_7)_3GeH$ | 174/760 | 1,4505 | 0,9770 | 55,71 | 55,85 | 53,28 | 53,26 | 10,93 | 10,90 | 35,78 | 35,7 |
| $(n\text{-}C_4H_9)_3GeH$ | 123/20 | 1,4508 | 0,9455 | 69,66 | 69,73 | 58,88 | 59,11 | 11,52 | 11,80 | 29,63 | 29,7 |
| $(n\text{-}C_5H_{11})_3GeH$ | 150/11 | 1,4542 | 0,9310 | 83,60 | 83,52 | 62,76 | 62,87 | 11,94 | 12,10 | 25,29 | 25,4 |
| $(i\text{-}C_5H_{11})_3GeH$ | 140/17 | 1,4517 | 0,9238 | 83,60 | 83,77 | 62,76 | 62,70 | 11,94 | 11,82 | 25,29 | 25,5 |
| $(n\text{-}C_6H_{13})_3GeH$ | 169-170/9 | 1,4582 | 0,9228 | 97,54 | 97,35 | 65,69 | 65,25 | 12,25 | 12,15 | 22,06 | 22,0 |
| $(n\text{-}C_7H_{15})_3GeH$ | 182/1,7 | 1,4600 | 0,9108 | 111,49 | 111,62 | 67,95 | 68,20 | 12,49 | 12,65 | 19,56 | 19,4 |
| $(n\text{-}C_8H_{17})_3GeH$ | 179-180/1,4 | 1,4610 | 0,9061 | 125,43 | 125,16 | 69,75 | 70,10 | 12,68 | 12,50 | 17,57 | 17,5 |
| $(CH_3)_2(C_2H_5)GeH$ [18] | 62/55,5 | 1,4090 | 1,0158 | 32,47 | 32,31 | — | — | — | — | — | — |
| $(n\text{-}C_4H_9)_2(CH_2=CH-CH_2)GeH$ | 96/13 | 1,4608 | 0,9702 | 64,53 | 64,71 | 57,71 | 57,97 | 10,56 | 10,57 | 31,71 | 31,8 |
| b) *Dihydrures de dialcoylgermanium* | | | | | | | | | | | |
| $(CH_3)_2GeH_2$ [18] | 6,5/744 | | | | | | | | | | |
| $(C_2H_5)_2GeH_2$ | 74/760 | 1,4219 | 1,0390 | 32,63 | 32,46 | 36,20 | 36,44 | 9,11 | 9,12 | — | — |
| $(i\text{-}C_3H_7)_2GeH_2$ [29] | 110-111/760 | 1,432 | 0,982 | 41,93 | 42,47 | — | — | — | — | — | — |
| $(n\text{-}C_3H_7)_2GeH_2$ | 126-127/760 | 1,4340 | 1,0030 | 41,93 | 41,78 | 44,81 | 45,10 | 10,03 | 10,27 | 45,15 | 45,1 |
| $(n\text{-}C_4H_9)_2GeH_2$ | 86/46 | 1,4428 | 0,9782 | 51,22 | 51,15 | 50,88 | 51,01 | 10,67 | 10,74 | 38,44 | 38,6 |
| $(n\text{-}C_5H_{11})_2GeH_2$ | 92/12 | 1,4478 | 0,9595 | 60,52 | 60,49 | 55,37 | 55,49 | 11,15 | 11,20 | 33,47 | 33,3 |
| $(n\text{-}C_6H_{13})_2GeH_2$ | 113-114/8 | 1,4522 | 0,9484 | 69,82 | 69,70 | 58,83 | 59,02 | 11,52 | 11,63 | 29,64 | 29,8 |
| $(n\text{-}C_7H_{15})_2GeH_2$ | 148/10 | 1,4543 | 0,9348 | 79,11 | 79,11 | — | — | — | — | 26,60 | 26,3 |
| $(n\text{-}C_8H_{17})_2GeH_2$ | 164-165/9 | 1,4568 | 0,9274 | 88,41 | 88,32 | — | — | — | — | 24,11 | 24,3 |
| c) *Trihydrures d'alcoylgermanium* | | | | | | | | | | | |
| $CH_3GeH_3$ [18] | — 23,5/745 | | | | | | | | | | |
| $CH_2=CHGeH_3$ [31] | — 3,5/760 | | | | | | | | | | |
| $C_2H_5GeH_3$ [18] | 11,5/743,5 | | | | | | | | | | |
| $n\text{-}C_3H_7GeH_3$ [21] | 30/760 | | | | | | | | | | |
| $n\text{-}C_4H_9GeH_3$ | 74/760 | 1,4200 | 1,0220 | 32,79 | 32,86 | — | — | 9,11 | 9,70 | — | — |
| $n\text{-}C_5H_{11}GeH_3$ | 104-105/760 | 1,4302 | 1,0138 | 37,44 | 37,41 | — | — | 9,61 | 9,77 | 49,52 | 49,2 |
| $n\text{-}C_6H_{13}GeH_3$ | 128-129/760 | 1,4350 | 0,9972 | 42,09 | 42,07 | — | — | 10,03 | 10,30 | 45,15 | 45,2 |
| $n\text{-}C_7H_{15}GeH_3$ | 85/74 | 1,4390 | 0,9819 | 46,74 | 46,82 | 48,10 | 48,50 | 10,38 | 10,41 | 41,53 | 41,3 |
| $n\text{-}C_8H_{17}GeH_3$ | 80/21 | 1,4422 | 0,9717 | 51,38 | 51,42 | 50,88 | 50,51 | 10,67 | 10,73 | 38,44 | 38,3 |

analyses sont données. Les micro-dosages de carbone sur les monoalcoylgermanes $RGeH_3$ sont parfois imprécis, les combustions étant très violentes mais l'hydrolyse de ces dérivés par la potasse alcoolique à 30 p. 100 a donné dans l'appareil de Zérewitinoff des volumes d'hydrogène correspondants à 98 p. 100 de la quantité théorique.

D'autre part, les déterminations de poids moléculaires par cryoscopie dans le benzène, nous ont donné des résultats très satisfaisants :

$n$-$C_4H_9GeH_3$ : M. calc. : 132,74. Tr. : 134 ; $n$-$C_5H_{11}GeH_3$ : M. calc. : 146,76. Tr. : 145.
$n$-$C_6H_{13}GeH_3$ : M. calc. : 160,79. Tr. : 162 ; $n$-$C_7H_{15}GeH_3$ : M. calc. : 174,8. Tr. : 175.
$n$-$C_8H_{17}GeH_3$ : M. calc. : 188,84. Tr. : 190.
$(n\text{-}C_7H_{15})_2GeH_2$ : M. calc. : 273. Tr. : 274 ; $(n\text{-}C_8H_{17})_2GeH_2$ : M. calc. : 301. Tr. : 303.

Le germanium était dosé à l'état de $GeO_2$ par la méthode de Kraus et Brown [34]. Les composés étant beaucoup plus stables que ceux de l'étain, il faut chauffer avec le mélange sulfonitrique pendant une quinzaine d'heures.

Comme pour les stannanes isologues, la stabilité de ces dérivés croît avec le nombre de radicaux alcoyles rattachés à l'atome de germanium. Cependant la stabilité des alcoylgermanes est beaucoup plus grande que celle des stannanes et comparable à celle des silanes isologues. C'est ainsi que nous avons pu distiller sans décomposition sous la pression atmosphérique, le tributylgermane $(n\text{-}C_4H_9)_3GeH$. $E_{760}$ : 232°-233° ; le di-$n$-hexylgermane $(n\text{-}C_6H_{13})_2GeH_2$ : $E_{750}$ : 245° ; l'heptylgermane $n$-$C_7H_{15}GeH_3$ : $E_{750}$ : 156°.

Nous n'avons pas observé les réactions de dismutation signalées par Johnson et Harris avec le triphénylgermane [28].

Leurs températures d'ébullition s'inscrivent régulièrement entre celles des alcoylsilanes et des alcoylstannanes isologues [26] [35] [36].

Réfraction moléculaire. — Les réfractions moléculaires théoriques ont été calculées à partir des valeurs de réfraction de liaison données par les tables de Vogel, Cresswell et Leicester [37] [38]. Nous avons adopté pour la liaison Ge — H la valeur 3,59 en complet accord avec nos résultats expérimentaux : la somme des $RM_D$ mesurées des monohydrures de tri-$i$-propyl-, tributyl-, triamyl-, tri-$i$-amyl-, trihexyl-, triheptyl- et

---

[34] C. A. Kraus et C. L. Brown, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1930, **52**, 3692.
[35] S. Tannenbaum, S. Kaye et G. F. Lewenz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 3753.
[36] J. G. Noltes, *Thèse*, T. N. O., Utrecht, 1958.
[37] A. I. Vogel, W. T. Cresswell et J. Leicester, *J. Phys. Chem.*, 1954, **58**, 174.
[38] A. I. Vogel, W. T. Cresswell, G. H. Jeffery et J. Leicester, *J. Chem. Soc.*, 1952, 531.

trioctylgermanium est de 627,00. La somme des $RM_D$ calculées avec Ge — H : 3,59 est de 627,03.

La somme des $RM_D$ mesurées des trihydrures de *n*-butyl-, *n*-amyl-, *n*-hexyl-, *n*-heptyl-, *n*-octylgermanium est de 210,58. La somme des réfractions moléculaires calculées avec Ge — H : 3,59 est de 210,44.

## III. — Étude spectrographique infra-rouge.

1° **Fréquence de valence $\nu_{Ge-H}$ des groupements** Ge — H, Ge — $H_2$, Ge — $H_3$. — Nous avons cherché à déterminer les bandes d'absorption dues aux vibrations de valence des groupements hydrogénés Ge — H, Ge — $H_2$, Ge — $H_3$, des hydrures d'alcoylgermanium (1).

La figure 1 représente les spectres de quelques-uns de ces composés enregistrés au moyen d'un spectrographe Perkin-Elmer, modèle 21, à prisme de chlorure de sodium. Les produits ont été spectrographiés à l'état liquide, dans une cuve de 15 à 20 μ d'épaisseur ou simplement entre deux lames de chlorure de sodium (film de quelques microns).

Tous ces spectres présentent entre 2 000 et 2 100 $cm^{-1}$ une forte bande d'absorption (2 010 $cm^{-1}$ pour les trialcoylgermanes, 2 035 $cm^{-1}$ pour les dialcoylgermanes, 2 065 $cm^{-1}$ pour les monoalcoylgermanes). Le germane $GeH_4$ absorbe à 2 113,6 $cm^{-1}$ ([39]), le diméthylgermane à 2 060 $cm^{-1}$ ([32]), le triphénylgermane à 2 040 $cm^{-1}$ ([32]).

Les spectres de diffusion Raman montrent une raie forte à 2 062 $cm^{-1}$ ([18]) pour l'éthylgermane, 2 032 $cm^{-1}$ pour le diéthylgermane, 2 021 $cm^{-1}$ pour le diméthyléthylgermane.

Les spectres de la figure 1 appellent les remarques suivantes :

*a)* On observe une seule bande de vibration de valence Ge — H dans le cas des groupements $GeH_2$ et $GeH_3$. Les groupements $>CH_2$ et — $CH_3$ des carbures aliphatiques donnent lieu à deux bandes nettement séparées ; l'une correspond à la vibration de valence symétrique :

$$C\begin{matrix}\nearrow H\\ \searrow H\end{matrix}$$ (2 853 $cm^{-1}$ ± 10 $cm^{-1}$ pour $CH_2$ ; 2 872 $cm^{-1}$ ± 10 $cm^{-1}$ pour $CH_3$;

l'autre correspond à la vibration de valence antisymétrique :

$$C\begin{matrix}\nearrow H\\ \searrow H\end{matrix}$$ (2 926 $cm^{-1}$ ± 10 $cm^{-1}$ pour $CH_2$ ; 2 962 ± 10 $cm^{-1}$ pour $CH_3$ ([40]).

---

([39]) J. W. Straley, C. H. Tindall et H. H. Nielsen, *Phys. Rev.*, 1942, **62**, 161.

([40]) L. J. Bellamy, *The Infrared Spectra of complex molecules*, Methuen, London, 1960.

On observe également une bande unique pour les composés correspondants du silicium $R_2SiH_2$ (2 135 $cm^{-1}$) et $RSiH_3$ (2 165 $cm^{-1}$) [41] et pour les dialcoylstannanes $R_2SnH_2$ [42] (1 835 $cm^{-1}$).

*b)* La bande d'absorption correspondant à la vibration de valence Ge — H des monohydrures (2 010 $cm^{-1}$) est forte, comme celle correspondant à la vibration de valence Si — H des monohydrures $R_3Si$ — H (2 110 $cm^{-1}$) [41] et celle correspondant à la vibration de valence Sn — H des monohydrures $R_3Sn$ — H (1 810 $cm^{-1}$) [42]. Par contre celle correspondant à la vibration de valence C — H des alcanes est faible [40].

2° **Variation de la fréquence de valence** Ge — H **en fonction de son environnement.** — Nous avons enregistré récemment la bande d'absorption correspondant à la vibration de valence Ge — H de quelques alcoylgermanes et alcoylhalogénogermanes à l'aide d'un spectrographe infra-rouge Perkin-Elmer modèle 112 à prisme de fluorure de lithium donnant sur les fréquences mesurées une précision ($\pm$ 1,5 $cm^{-1}$) bien meilleure que celle du paragraphe 1.

Les composés ont été ici encore spectrographiés à l'état liquide, et les fréquences correspondant à la vibration de valence Ge — H sont rassemblées dans le tableau I.

Tableau I

| Composés | Ge — H ($cm^{-1}$) |
|---|---|
| $R - Ge - H_3$ R = propyl, butyl, hexyl, heptyl . . | 2 063-2 065 |
| $R_2Ge - H_2$ R = butyl, hexyl, heptyl . . . . | 2 032-2 033 |
| $(i - C_3H_7)_3Ge - H$ . . . . . | 1 989 |
| $(C_4H_9)_3Ge - H$ . . . . . | 2 003 |
| $(C_4H_9)_2$(benzyl)Ge — H . . . . . | 2 009 |
| $(C_4H_9)_2$(allyl)Ge — H . . . . . | 2 012 |
| $(C_4H_9)_2$(phényl)Ge — H . . . . . | 2 015 |
| $(C_4H_9)_2$(I)Ge — H . . . . . | 2 044 |
| $(C_4H_9)_2$(Br)Ge — H . . . . . | 2 053 |
| $(C_4H_9)_2$(Cl)Ge — H . . . . . | 2 061 |

[41] H. Westermark, *Acta Chem. Scand.*, 1955, **9**, 947.
[42] R. Mathis, M. Lesbre et I. Sérée de Roch, *C. R. Acad. Sci.*, 1956, **243**, 257.

Ce tableau montre une corrélation entre la fréquence des vibrations Ge — H et l'effet inductif des groupements fixés au germanium : la présence d'un substituant — I sur l'atome de germanium élève la fréquence, celle d'un substituant + I l'abaisse ([43]). Une observation rigoureusement analogue a été faite par Smith et Angelotti ([44]) relativement à la vibration de valence des silanes.

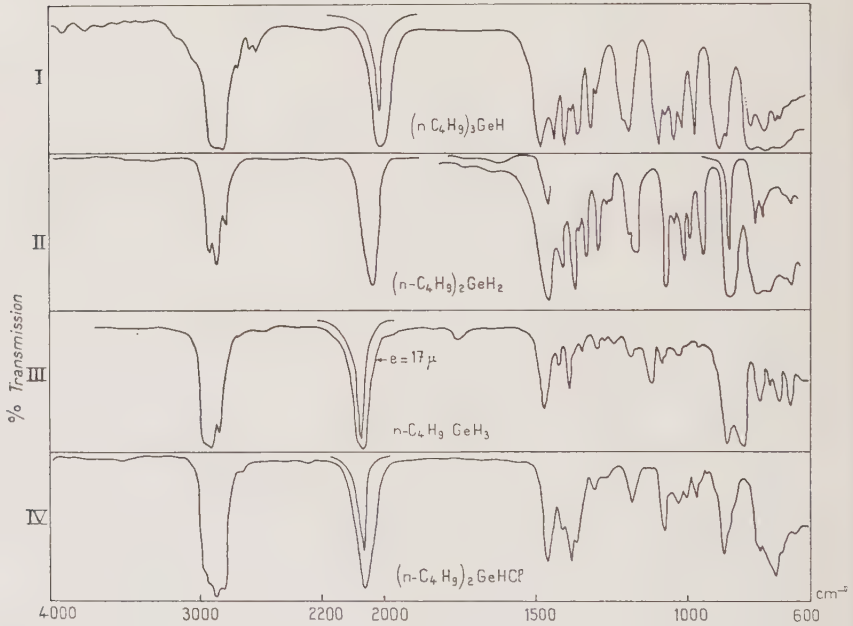



Fig. 1. — Courbes de transmission (I, II, III, IV).

## CHAPITRE II

## Synthèses de dérivés organogermaniques fonctionnellement substitués.

Au cours de ces dernières années, l'emploi des hydrures organo-métalliques s'est généralisé en vue de synthèses qui impliquent la formation d'une liaison métal-carbone.

([43]) R. Mathis, F. Mathis et J. Satgé, *Bull. Soc. Chim.*, 1961, 676.
([44]) A. L. Smith et N. C. Angelotti, *Spectrochim. Acta*, 1959, **6**, 412.

Cependant peu d'attention avait été portée jusqu'à présent aux hydrures d'alcoylgermanium dont le comportement chimique était à peu près inconnu.

Une étude plus approfondie des alcoylgermanes fut entreprise en 1957 à notre laboratoire spécialement en vue de leur application comme produits de base dans la synthèse de divers composés organiques du germanium fonctionnellement substitués.

Dans la chimie des dérivés organiques du germanium les possibilités de substitution de l'hydrogène d'une chaîne aliphatique par des groupements fonctionnels sont peu nombreuses. Les méthodes classiques de la chimie organique aboutissent soit à la rupture de la liaison Ge — C soit à des réactions de substitution non univoques dans la chaîne hydrocarbonée. La plupart des procédés de synthèse connus pour créer la liaison Ge — C utilisent les dérivés organo-métalliques du magnésium et du lithium principalement. Comme la majorité des groupements introduits tels que, aldéhyde, cétone, ester, nitrile, réagissent avec ces dérivés intermédiaires, l'emploi de cette méthode est assez restreinte.

Dès 1957, la synthèse de composés organiques du germanium fonctionnellement substitués à partir des hydrures d'alcoylgermanium fut entreprise systématiquement au laboratoire.

1° L'addition des alcoylgermanes sur la double liaison des alcènes fonctionnellement substitués ([2]) paraît être la méthode la plus directe et la plus efficace pour obtenir des dérivés organiques du germanium saturés contenant une ou plusieurs fonctions alcool, aldéhyde, cétone, acide, ester, éther-oxyde, nitrile, amine, mercaptan en position β ou γ par rapport à l'atome de germanium :

$$\begin{aligned} R_3GeH + CH_2 = CHR' &\rightarrow R_3GeCH_2CH_2R' \\ R_2GeH_2 + 2CH_2 = CHR' &\rightarrow R_2Ge(CH_2CH_2R')_2 \\ RGeH_3 + 3CH_2 = CHR' &\rightarrow RGe(CH_2CH_2R')_3 \end{aligned}$$

R′ : substituant fonctionnel.

Nous avons observé la formation de dérivés partiellement substitués d'un type nouveau, contenant à la fois une chaîne fonctionnellement substituée et une liaison Ge — H :

$$R_2GeH_2 + CH_2 = CHR' \rightarrow R_2\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{Ge}}CH_2CH_2R'.$$

La structure de ces dérivés a été contrôlée par spectroscopie infrarouge. Il est à signaler que ce type de composé n'a jamais été obtenu avec les dérivés isologues de l'étain ([36]).

Nous avons observé, d'autre part, l'addition de deux et même trois

molécules d'acrylonitrile ou d'ester acrylique sur une molécule de monohydrure $R_3GeH$.

Ce phénomène attribué dans le cas du méthyldichlorosilane à un processus de télomérisation a été également signalé dans l'addition du triméthylsilane aux esters acryliques ([45]).

Le mécanisme d'addition est vraisemblablement ionique dans la majorité des cas. Le germanium étant moins électronégatif que l'hydrogène et en tenant compte de l'électropositivité des radicaux alcoylés, on peut envisager comme mécanisme réactionnel :

$$R_3Ge^{\delta+} - H^{\delta-} + R'CH^{\delta+} = CH_2^{\delta-} \rightarrow R_3GeCH_2CH_2R'.$$

Ces réactions sont du type anti-Markownikoff. Les composés obtenus ont une structure linéaire.

L'addition d'hydroquinone puissant inhibiteur de réactions radicalaires n'abaisse pas sensiblement le rendement de ces réactions d'addition.

L'emploi de catalyseurs où d'initiateurs de réactions radicalaires tels que le peroxyde de benzoyle ou les radiations ultra-violettes a été très limité car les réactifs non saturés (acrylonitrile, acide acrylique et ses esters, etc.) se polymérisent très facilement.

Cependant, dans les quelques cas étudiés ces catalyseurs ne semblent pas très actifs. Ces observations sont en accord avec certains résultats de la littérature : addition du trichlorogermane $HGeCl_3$ à l'octène-1 avec un rendement de 11 p. 100 à 85° en présence de peroxyde de benzoyle ([17]) et un rendement de 55 p. 100 sans aucun catalyseur à la même température ([19]).

Par contre, les catalyseurs platinés tels que le platine sur amiante ou mieux l'acide chloroplatinique $H_2PtCl_6, 6H_2O$ en solution alcoolique 0,1 N se sont révélés extrêmement actifs dans toutes nos réactions d'addition. Des rendements considérablement améliorés sont obtenus dans l'addition de dérivés allyliques. Dans le cas des dérivés vinyliques où un catalyseur n'est pas strictement nécessaire, la présence d'acide chloroplatinique améliore grandement la cinétique et la régularité des réactions d'addition.

La grande efficacité de ces catalyseurs platinés, initiateurs de réactions électrophiles ([46]), même en présence d'inhibiteur tel que l'hydroquinone semble indiquer que le mécanisme des réactions d'addition n'est pas radicalaire.

2° L'addition des hydrures d'alcoylgermanium aux dérivés acétyl-

---

([45]) L. Goodman, R. M. Silverstein et A. Benitez, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1957, **79**, 3073.

([46]) J. L. Speier, J. A. Webster et G. H. Barnes, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1957, **79**, 974.

éniques (3) constitue une méthode générale de préparation des composés organiques du germanium renfermant un ou plusieurs groupements vinyl substitués :

$$R_3GeH + HC \equiv CR' \rightarrow R_3GeCH = CHR'$$
$$RGeH_3 + 3HC \equiv CR' \rightarrow RGe(CH = CHR')_3.$$

La réaction est du type anti-Markownikoff.

Les rendements de ces réactions d'addition sont généralement quantitatifs en présence d'acide chloroplatinique.

Nous avons observé comme avec les alcènes la formation de dérivés partiellement substitués contenant à la fois un groupement vinyl substitué et une liaison Ge — H :

$$R_2GeH_2 + HC \equiv CR' \rightarrow R_2Ge(H) - CH = CHR'.$$

Ces dérivés se condensent sur eux-mêmes par chauffage prolongé. La liaison Ge — H s'additionne sur la double liaison d'une molécule voisine, pour former des polymères qui se présentent sous forme d'huiles extrêmement visqueuses.

3° La condensation des hydrures d'alcoylgermanium avec les diazodérivés en milieu éthéré ou benzénique a permis d'introduire certains groupements fonctionnels en position α par rapport à l'atome de germanium (2) :

$$R_3GeH + N_2CH - R' \rightarrow R_3GeCH_2R' + N_2.$$

La condensation du diazoacétate d'éthyle avec un dihydrure a conduit à un dérivé partiellement substitué :

$$R_2GeH_2 + N_2CH - COOC_2H_5 \rightarrow R_2Ge(H) - CH_2COOC_2H_5.$$

Ces réactions de condensation se font en présence de poudre de cuivre avec des rendements moyens de 35 à 40 p. 100.

Structure des dérivés d'addition. — La structure de nos dérivés d'addition est généralement linéaire. Ceci a été démontré sans ambiguïté dans la synthèse du triéthyloctylgermanium faite par deux voies différentes.

Addition du triéthylgermane avec l'octène-1 d'une part et action du bromure d'octylmagnésium sur $(C_2H_5)_3GeBr$ d'autre part :

$$(C_2H_5)_3GeH + CH_2 = CH - (CH_2)_5CH_3 \rightarrow (C_2H_5)_3GeCH_2(CH_2)_6CH_3$$
$$(C_2H_5)_3GeBr + n\text{-}C_8H_{17}MgBr \rightarrow (C_2H_5)_3GeCH_2(CH_2)_6CH_3 + MgBr_2.$$

Nous obtenons dans les deux cas le même dérivé. $E_{17}$ : 143 ;

$n_D^{20} = 1{,}4540$ ; $d_4^{20} = 0{,}9380$. $RM_D$ : Calc. : 78,79. Tr. : 78,74. On peut écrire, en supposant un mécanisme ionique :

$$(C_2H_5)_3\overset{\delta+}{Ge} - \overset{\delta-}{H} + \overset{\delta-}{CH_2} = \overset{\delta+}{CH}(CH_2)_6CH_3 \rightarrow (C_2H_5)_3GeCH_2(CH_2)_6CH_3.$$

Avec les oléfines à groupement fonctionnel fortement électronégatif (acrylonitrile, acide acrylique et ester) la polarisation particulière de la double liaison peut entraîner la formation de dérivés ramifiés :

$$R_3\overset{\delta+}{Ge} - \overset{\delta-}{H} + \overset{\delta+}{CH_2} = \overset{\delta-}{CH} - CN \rightarrow R_3GeCH(CH_3) - CN.$$

En fait, la formation de dérivés d'addition linéaires est prépondérante. Il se forme toutefois une faible proportion de dérivés ramifiés.

Ceci a été démontré par l'action de certains réactifs nucléophiles ($LiAlH_4$, brome) sur les dérivés d'addition 1-1, $R_3GeH$-acrylonitrile et $R_3GeH$-acrylate de méthyle.

## I. — Action des dérivés éthyléniques sur les hydrures d'alcoylgermanium.

1° **Réactions de cyanoéthylation (fixation du groupement** $-C \equiv N$). — *a)* **Sur les trialcoylgermanes.** — L'acrylonitrile réagit à reflux et sans catalyseur sur les trialcoylgermanes qui se fixent sur la double liaison :

$$R_3GeH + CH_2 = CH - CN \rightarrow R_3GeCH_2CH_2CN.$$

La structure des dérivés d'addition obtenus est généralement linéaire. La réduction par $LiAlH_4$ de ce dérivé d'addition conduit à l'amine $R_3GeCH_2CH_2CH_2NH_2$ (rdt : 60 p. 100) dérivé linéaire obtenu d'autre part par addition de $R_3GeH$ sur l'allylamine en présence d'acide chloroplatinique.

La présence d'une faible quantité d'hydrure $R_3GeH$ dans les produits de cette réduction indique toutefois qu'il se forme vraisemblablement une faible proportion de dérivé ramifié $R_3GeCH(CH_3) - CN$ dans lequel la liaison Ge — C est clivée par $LiAlH_4$.

L'existence de réactions secondaires assez importantes due vraisemblablement à un processus de télomérisation abaisse sensiblement le rendement en produits d'addition 1-1. Nous notons en effet, dans toutes nos réactions la formation du dinitrile dérivé d'addition 1-2 qui pourrait avoir la formule :

$$R_3GeCH_2CH - CH_2CH_2CN.$$
$$\quad\quad\quad

$(C_4H_9)_3GeH$ semblerait indiquer la présence en faibles proportions du dérivé ramifié $(C_4H_9)_3GeCH(CH_3)-CN$ dont la liaison Ge — C, de la chaîne aliphatique substituée, serait clivé.

Tripropylgermyl-1 cyano-2 éthane $(n\text{-}C_3H_7)_3GeCH_2CH_2CN$. — 9,98 g de $(n\text{-}C_3H_7)_3GeH$ (0,049 mole) et 6,62 g (0,125 mole) d'acrylonitrile sont placés en tube scellé et chauffés 24 heures à 150°. On obtient à la distillation 1 g environ d'acrylonitrile et 1,5 g de $(C_3H_7)_3GeH$. $E_{760}$ : 183° puis sous 11 mm trois fractions principales.

1° Fraction : 3 g. $E_{11}$ : 148°-155° ; produit d'addition 1-1 (rdt : 24 p. 100).

2° Fraction : 3,5 g. $E_{11}$ : 205°-210° ; produit d'addition 1-2.

3° Fraction : 2 g. $E_{11}$ : 230°-270° ; mélange de produit d'addition 1-2 et 1-3.

Les trois fractions sont redistillées séparément.

La première fraction conduit au mononitrile $(C_3H_7)_3GeCH_2CH_2CN$. $E_{11}$ : 152° ; $n_D^{20}$ : 1,4645 ; $d_4^{20}$ : 1,0260. $RM_D$ : Calc. : 69,28. Tr. : 68,90.

*Anal.* : $C_{12}H_{25}NGe$ : Calc. p. 100 : Ge, 28,37 ; N : 5,47 ; M, 255,9. — Tr. : Ge, 28,5 ; N : 5,55 ; M cryosc., 258.

La deuxième fraction conduit au dinitrile. $E_{10}$ : 207° ; $n_D^{20}$ : 1,4760 ; $d_4^{20}$ : 1,0530. $RM_D$ : Calc. : 83,02. Tr. : 82,76.

*Anal.* : $C_{15}H_{28}N_2Ge$ : Calc. p. 100 : C, 58,30; H, 9,13; N, 9,06; Ge, 23,5. — Tr. : C, 58,25 ; H, 9,08 ; N, 9,50 ; Ge, 23,8.

La troisième fraction est un liquide extrêmement visqueux, jaune qui donne à la distillation le trinitrile. $E_1$ : 210°-215° dont l'analyse est correcte.

*Anal.* : $C_{18}H_{31}N_3Ge$ : Calc. p. 100 : C, 59,70; H, 8,63; N, 11,6; Ge, 20,05. — Tr. : C, 59,50 ; H, 8,75 ; N, 12,3 ; Ge, 20,3.

D'autre part, l'action de l'acrylonitrile sur $(C_2H_5)_3GeH$ et $(C_5H_{11})_3GeH$ nous a permis d'isoler des mononitriles et dinitriles correspondants (voir tableau récapitulatif).

Action du cyanure d'allyle. — L'action du cyanure d'allyle a permis de greffer le groupement nitrile en position γ par rapport à l'atome de germanium :

$$R_3GeH + CH_2 = CH - CH_2CN \rightarrow R_3GeCH_2CH_2CH_2CN.$$

L'emploi de catalyseur platiné est indispensable. La réactivité de la double liaison du cyanure d'allyle paraît notablement inférieure à celle du dérivé vinylé correspondant.

Tri-isoamylgermyl-3 cyano-1 propane $(i\text{-}C_5H_{11})_3GeCH_2CH_2CH_2CN$. — 10,2 g de tri-isoamylgermane (0,036 mole) et 4 g de cyanure d'allyle

(0,060 mole) sont chauffés à reflux 20 heures en présence d'amiante platiné. Le dérivé d'addition 1-1 est isolé avec un rendement de 50 p. 100 environ. $E_{0,6}$ : 128° ; $n_D^{20}$ : 1,4653 ; $d_4^{20}$ : 0,9635. $RM_D$ : Calc. : 101,82. Tr. : 101,66.

*Anal.* : $C_{19}H_{39}NGe$ : Calc. p. 100 : C, 64,44; H, 11,10; N, 3,95; Ge, 20,5. — Tr. : C, 64,35 ; H, 11,51 ; N, 3,96 ; Ge, 20,7.

*b)* **Sur les dialcoylgermanes.** — Dipropyl (cyano-2 éthyl) germane $(n\text{-}C_3H_7)_2GeCH_2CH_2CN$ (H). — Dipropyl di(cyano-2 éthyl) germanium $(n\text{-}C_3H_7)_2Ge(CH_2CH_2CN)_2$. — 8,77 g de $(C_3H_7)_2GeH_2$ (0,054 mole) et 5,8 g d'acrylonitrile (0,109 mole) sont chauffés 20 heures à 150° en tube scellé en présence de 50 mg d'hydroquinone.

Après deux distillations, nous avons isolé 2,5 g de dérivé monosubstitué renfermant une fonction nitrile et une liaison Ge — H (rdt : 21 p. 100). $E_{0,4}$ : 75° ; $n_D^{20}$ : 1,4621 ; $d_4^{20}$ : 1,0632. $RM_D$ : Calc. : 55,50. Tr. : 55,30.

*Anal.* : $C_9H_{19}NGe$ : Calc. p. 100 : C, 50,55 ; H, 8,95 ; N, 6,55 ; Ge, 33,94 ; M, 213,8. — Tr. : C, 50,64 ; H, 8,88 ; N, 7,00 ; Ge, 33,80 ; M, cryosc., 214.

I. R. bande Ge — H 2 015 $cm^{-1}$ légèrement décalée par suite de l'effet inductif négatif du groupement CN.

Ensuite nous avons isolé 4,5 g du dérivé disubstitué. $E_{0,4}$ : 140° ; $n_D^{20}$ : 1,4802 ; $d_4^{20}$ : 1,1058. $RM_D$ : Calc. : 69,08. Tr. : 68,59 (rdt : 31 p. 100).

*Anal.* : $C_{12}H_{22}N_2Ge$ : Calc. p. 100 : C, 53,99 ; H, 8,30 ; N, 10,49 ; Ge, 27,2 ; M, 266,9. — Tr. : C, 53,53 ; H, 8,35 ; N, 10,28 ; Ge, 27,6 ; M cryosc., 270.

2° **Action de l'acide acrylique (fixation du groupement** — COOH). — L'acide acrylique qui réagit sur les stannanes isologues comme un acide saturé, avec formation d'un acrylate de trialcoylétain et départ d'hydrogène ([36]) s'additionne aisément à reflux et sans catalyseur sur les tri- et dialcoylgermanes. Avec ces derniers, seul le dérivé monosubstitué a été isolé :

$$(C_2H_5)_3GeH + CH_2 = CH - COOH \rightarrow (C_2H_5)_3GeCH_2CH_2COOH$$
$$(C_3H_7)_2GeH_2 + CH_2 = CH - COOH \rightarrow (C_3H_7)_2Ge(H)CH_2CH_2COOH.$$

Nous n'avons pas observé l'addition en position 1-4 signalée par Petrov et Sadikh-Zadé avec les triéthyl- et triméthylsilane ([47]).

Triéthylgermyl-3 propanoïque $(C_2H_5)_3GeCH_2CH_2COOH$. — 7,31 g de triéthylgermane (0,045 mole) et 3,30 g d'acide acrylique (0,045 mole)

([47]) A. D. Petrov et S. I. Sadikh-Zadé, *Bull. Soc. Chim.*, 1959, 1932.

sont chauffés à léger reflux sous azote 8 heures (bain extérieur 140°-150°).

A la distillation, nous recueillons 1,5 g d'hydrure et 0,9 g d'acide acrylique ; puis, sous vide, 5,2 g d'un liquide incolore visqueux. $E_{10}$ : 150°-160° qui se prend en masse à une température voisine de 10° : produit d'addition 1-1 (rdt : 49 p. 100) et enfin une fraction à haut point d'ébullition, $E_{10}$ : 160°-230° dans laquelle le pourcentage de germanium 26,1 p. 100 peut correspondre soit à un mélange des dérivés d'addition 1-1 et 1-2 soit à un mélange du dérivé 1-1 et de polymères de l'acide acrylique.

Une nouvelle distillation de la fraction $E_{10}$ : 150°-160° nous a conduit à l'acide $E_{10}$ : 158°-160°.

*Anal.* : $C_9H_{20}O_2Ge$ : Calc. p. 100 : C, 46,42 ; H, 8,65 ; Ge, 31,17 ; M, 232,8. — Tr. : C, 46,68 ; H, 8,73 ; Ge, 30,7 ; M cryosc., 453.

Ce dérivé est très peu soluble dans l'eau. La masse moléculaire mesurée par cryoscopie indique une dimérisation par liaison hydrogène comme pour les acides organiques classiques.

DIPROPYLGERMANYL-3 PROPANOÏQUE $(n\text{-}C_3H_7)_2GeCH_2CH_2COOH$ (H sur Ge). —

$E_{0,5}$ : 140°-142°. F. : 31°.

*Anal.* : $C_9H_{20}O_2Ge$ : Calc. p. 100 : C, 46,42 ; H, 8,65 ; Ge, 31,17. — Tr. : C, 46,39 ; H, 8,01 ; Ge, 30,8 ;

est obtenu après chauffage à léger reflux pendant 18 heures dans un bain à 140° d'un mélange de 8,19 g de $(C_3H_7)_2GeH_2$ (0,051 mole) avec 7,4 g d'acide acrylique (0,102 mole) rendement 30 p. 100. Le dérivé disubstitué n'a pas été isolé pur.

3° **Action des esters acryliques (fixation du groupement ester).** — *a*) ACTION SUR LES TRIALCOYLGERMANES. — A 100° l'acrylate de méthyle se fixe aisément sans catalyseur sur le tripropylgermane en donnant le monoester :

$$(C_3H_7)_3GeH + CH_2 = CH - COOCH_3 \rightarrow (C_3H_7)_3GeCH_2CH_2COOCH_3$$

mais aussi le diester, vraisemblablement par fixation d'une nouvelle molécule d'ester acrylique en α du groupement fonctionnel dans le dérivé d'addition 1-1 :

$$R_3GeCH_2\underset{\displaystyle R'}{\underset{|}{CH}} - CH_2CH_2R' \quad (R' \text{ substituant fonctionnel}).$$

Le rendement en produits d'addition 1-1 (35 à 40 p. 100) est abaissé par cette importante réaction secondaire.

L'addition de l'acrylate d'éthyle sur le tributylgermane en excès (22 p. 100) en présence d'hydroquinone et de catalyseur platiné nous

a conduit également à un mélange de mono- et de diester. La présence d'un excès d'hydrure et d'un inhibiteur de polymérisation n'a pas sensiblement diminué l'importance de la réaction secondaire.

Il est à signaler que les trialcoylsilanes ne réagissent sur les esters acryliques qu'en présence d'acide chloroplatinique : $H_2PtCl_6$ [47].

Tripropylgermyl-3 propionate de méthyle :

$$(n\text{-}C_3H_7)_3GeCH_2CH_2COOCH_3.$$

7,3 g de tripropylgermane (0,036 mole) et 3,1 g d'acrylate de méthyle (0,036 mole) sont chauffés à 100° pendant 8 heures sans catalyseur. A la distillation nous retrouvons 1,5 g d'hydrure inchangé et 3,5 g d'un liquide incolore peu mobile qui distille vers 150°-160° sous 18 mm.

Une deuxième distillation permet d'isoler l'ester, dérivé d'addition 1-1. $E_{18}$ : 150°-154° ; $n_D^{20}$ : 1,4595 ; $d_4^{20}$ : 1,040. $RM_D$ : Calc. : 75,73. Tr. : 76,02 (rdt : 34 p. 100).

*Anal.* : $C_{13}H_{28}O_2Ge$ : Calc. p. 100 : C, 54,03 ; H, 9,76 ; Ge, 25,12 ; M, 289. — Tr. : C, 53,70 ; H, 9,76 ; Ge, 25,7 ; M cryosc., 292.

4 g d'une fraction $E_{18}$ : 190°-195° conduisent après redistillation au diester dérivé d'addition 1-2. $E_{18}$ : 192°-195° ; $n_D^{20}$ : 1,4648 ; $d_4^{20} = 1,077$.

*Anal.* : $C_{17}H_{34}O_4Ge$ : Calc. p. 100 : Ge, 19,37 ; M, 375. — Tr. : Ge, 19,5 ; M cryosc., 368.

Tributylgermyl-3 propionate d'éthyle :

$$(n\text{-}C_4H_9)_3GeCH_2CH_2COOC_2H_5.$$

8 g de tributylgermane (0,033 mole) et 2,74 g d'acrylate d'éthyle (0,027 mole) en présence de 10 mg d'hydroquinone et d'amiante platiné sont chauffés 10 heures à 100°.

Le monoester dérivé d'addition 1-1 est isolé avec un rendement de 34 p. 100. $E_{0,5}$ : 122°-124° ; $n_D^{20}$ : 1,4595 ; $d_4^{20}$ : 1,0028. $RM_D$ : Calc. : 94,32. Tr. : 94,15.

*Anal.* : $C_{17}H_{36}O_2Ge$ : Calc. p. 100 : Ge, 21,04 ; M, 345. — Tr. : Ge, 21,3 ; M cryosc., 342.

2,8 g de diester dérivé d'addition 1-2 sont ensuite isolés. $E_1$ : 160° ; $d_4^{20}$ : 1,0297 ; $n_D^{20}$ : 1,4620. $RM_D$ : Calc. : 119,16. Tr. : 118,85.

*Anal.* : $C_{22}H_{44}O_4Ge$ : Calc. p. 100 : Ge, 16,5 ; M, 445. — Tr. : Ge, 16,3 ; M cryosc., 440.

Le tributylgermyl-3 propionate de méthyle :

$$(C_4H_9)_3GeCH_2CH_2COOCH_3$$

a été obtenu avec un rendement de 40 p. 100 dans l'addition de l'acry-

late de méthyle à $(n\text{-}C_4H_9)_3GeH$ sans catalyseur. $E_{17}$ : 175°-178° ; $n_D^{20}$ : 1,4615 ; $d_4^{20}$ : 1,0059. $RM_D$ : Calc. : 89,68. Tr. : 90,38.

*Anal.* : $C_{16}H_{34}O_2Ge$ : Calc. p. 100 : Ge, 21,93; M, 331. — Tr. : Ge, 22,1 ; M cryosc., 329.

*Ce dérivé a été réduit par* $LiAlH_4$ : 4,6 g de ce dérivé d'addition 1-1 sont traités par 1,5 g de $LiAlH_4$ dans 50 cm³ d'éther :

$$(n\text{-}C_4H_9)_3GeCH_2CH_2COOCH_3 \xrightarrow{LiAlH_4} (n\text{-}C_4H_9)_3GeCH_2CH_2CH_2OH + CH_3OH.$$

Après 6 heures de reflux nous isolons l'alcool $E_{15}$ : 183° ; $n_D^{20}$ : 1,4717 ; $d_4^{20}$ : 0,999 (rdt : 60 p. 100) sensiblement identique à celui obtenu par addition de l'alcool allylique à $(C_4H_9)_3GeH$. Toutefois la présence dans les produits de cette réduction de $(C_4H_9)_3GeH$ : 0,6 g (17 p. 100) semblerait indiquer qu'il se forme comme dans l'addition à l'acrylonitrile une faible proportion de dérivé ramifié dont la liaison Ge — C de la chaîne substituée serait clivée :

Ce clivage a été également observé sur les stannanes isologues fonctionnellement substitués en α ([48]).

L'action du brome sur le même dérivé d'addition 1-1 conduit à $(C_4H_9)_3GeBr$ avec un rendement de 18 p. 100. Il est vraisemblable que seul le produit ramifié est clivé :

$$(C_4H_9)_3GeCH(CH_3) - COOCH_3 + Br_2 \rightarrow (C_4H_9)_3GeBr + CH_3CHBrCOOCH_3.$$

Le dérivé linéaire $(C_4H_9)_3GeCH_2CH_2COOCH_3$ est beaucoup plus résistant au clivage. Comme dans les stannanes ([36]) et les silanes ([49]) les chaînes aliphatiques renfermant des groupements fonctionnels en β de l'atome de germanium paraissent fortement liées à cet atome.

*b*) Action sur les dialcoylgermanes. — L'addition de l'acrylate de méthyle sur le dibutylgermane $(C_4H_9)_2GeH_2$ aboutit à la formation d'un mélange de mono- et diester qui ont été parfaitement individualisés :

$$(C_4H_9)_2GeH_2 + CH_2 = CH - COOCH_3 \rightarrow (C_4H_9)_2GeH(CH_2CH_2COOCH_3)$$

$$(C_4H_9)_2GeH_2 + 2\,CH_2 = CH - COOCH_3 \rightarrow (C_4H_9)_2Ge(CH_2CH_2COOCH_3)_2.$$

---

([48]) M. Lesbre et R. Buisson, *Bull. Soc. Chim.*, 1957, 1204.

([49]) L. H. Sommer, F. P. MacKay, O. W. Steward et P. G. Campbell, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1957, **79**, 2764.

La structure du dérivé monosubstitué a été contrôlée par spectroscopie infra-rouge.

Dibutyl(carbométhoxy-2 éthyl)germane :

$$(n\text{-}C_4H_9)_2Ge(H)-CH_2CH_2COOCH_3.$$

Dibutyldi(carbométhoxy-2 éthyl)germanium :

$$(n\text{-}C_4H_9)_2Ge(CH_2CH_2COOCH_3)_2.$$

11,7 g de dibutylgermane (0,062 mole) et 10,68 g d'acrylate de méthyle (0,124 mole) sont chauffés à 100° pendant 7 heures. Nous avons isolé après deux distillations le monoester renfermant une liaison Ge — H 5 g (rdt : 30 p. 100). $E_1$ : 112°-113° ; $n_D^{20}$ : 1,4568 ; $d_4^{20}$ : 1,0545. $RM_D$ : Calc. : 71,24. Tr. : 70,97.

*Anal.* : $C_{12}H_{20}O_2Ge$ : Calc. p. 100 : Ge, 26,40 ; M, 274,9. — Tr. : Ge, 26,6 ; M cryosc., 273.

Le diester dérivé disubstitué 4,6 g (rdt : 20 p. 100). $E_{0,8}$ : 153°-155° ; $n_D^{20}$ : 1,4680 ; $d_4^{20}$ : 1,1080. $RM_D$ : Calc. : 91,27. Tr. : 90,58.

*Anal.* : $C_{16}H_{32}O_4Ge$ : Calc. p. 100 : C, 53,22 ; H, 8,93 ; Ge, 20,11 ; M. 361. — Tr. : C, 52,77 ; H, 8,80 ; Ge, 20,2 ; M cryosc., 360.

4° **Action de l'alcool allylique (fixation du groupement — OH).** — Les trialcoylgermanes ne se fixent sur l'alcool allylique qu'en présence de catalyseurs, en particulier l'amiante platiné qui donne des rendements de l'ordre de 60 p. 100 :

$$R_3GeH + CH_2=CHCH_2OH \rightarrow R_3GeCH_2CH_2CH_2OH.$$

Il est à signaler que les silanes et les stannanes isologues ne donnent aucune réaction avec l'alcool allylique.

Tributylgermyl-3 propanol-1 $(n\text{-}C_4H_9)_3GeCH_2CH_2CH_2OH$. — Un mélange de 6,17 g de $(C_4H_9)_3GeH$ (0,025 mole) et 2,90 g (0,050 mole) d'alcool allylique sont chauffés à reflux 15 heures en présence d'amiante platiné. Après avoir chassé l'alcool allylique en excès nous recueillons sous vide 1,2 g d'hydrure inchangé et 4,35 g du produit d'addition 1-1 qui distille entre 150°-160° sous 3 mm. Rdt : 57 p. 100. Une deuxième distillation fractionnée conduit à l'alcool. $E_3$ : 153°-155° ; $n_D^{20}$ : 1,4706 ; $d_4^{20}$ : 1,0001. $RM_D$ : Calc. : 84,88. Tr. : 84,62.

*Anal.* : $C_{15}H_{34}OGe$ : Calc. p. 100 : C, 59,45 ; H, 11,30 ; Ge, 23,90. — Tr. : C, 60,23 ; H, 11,45 ; Ge, 23,8.

Tripropylgermyl-3 propanol-1 $(n\text{-}C_3H_7)_3GeCH_2CH_2CH_2OH$. — 7,25 g de tripropylgermane (0,035 mole) et 2,03 g d'alcool allylique

(0,035 mole) sont chauffés à reflux 10 heures en présence de 60 mg de peroxyde de benzoyle. La distillation fractionnée du mélange donne 4,5 g de tripropylgermane (62 p. 100) et 1,3 g de produit d'addition 1-1. $E_{20}$ : 175°-180° ; $n_D^{20}$ : 1,4715 ; $d_4^{20}$ : 1,0327. $RM_D$ : Calc. : 70,94. Tr. : 70,69 (rdt : 14 p. 100).

*Anal.* : $C_{12}H_{28}OGe$ : Calc. p. 100 : C, 55,26 ; H, 10,81 ; Ge, 27,82. — Tr. : C, 55,21 ; H, 10,88 ; Ge, 27,7.

On note la formation de résines de polymérisation. Le peroxyde de benzoyle apparaît être un catalyseur nettement moins actif que les catalyseurs platinés. De plus avec ces derniers les réactions sont beaucoup plus régulières.

5° **Action des aldéhydes éthyléniques (fixation du groupement** — CHO). — En présence d'inhibiteurs de polymérisation les hydrures d'alcoylgermanium additionnent également l'acroléine et l'aldéhyde crotonique sur catalyseurs platinés. On obtient des aldéhydes saturés :

$$(C_4H_9)_3GeH + CH_2 = CHCHO \rightarrow (C_4H_9)_3GeCH_2CH_2CHO$$
$$(C_5H_{11})_2GeH_2 + CH_3CH = CHCHO \rightarrow (C_5H_{11})_2Ge(H) - CH(CH_3)CH_2CHO.$$

Tributylgermyl-3 propanal-1 ($n$-$C_4H_9)_3GeCH_2CH_2CHO$. — Le mélange de 9,55 g de tributylgermane (0,039 mole) et 2,18 g d'acroléine (0,039 mole) stabilisée par 0,2 p. 100 d'hydroquinone est chauffé 10 heures à 90° en présence d'amiante platiné. La distillation sous vide nous donne une importante fraction à 180°-190° sous 14 mm (7 g : rdt : 60 p. 100). Un résidu jaune polymérisé reste au fond du ballon. Cette fraction redistillée conduit à l'aldéhyde. $E_1$ : 125°-128° ; $n_D^{20}$ : 1,4630 ; $d_4^{20}$ : 1,0314.

*Anal.* : $C_{15}H_{32}OGe$ : Calc. p. 100 : C, 59,84 ; H, 10,71 ; Ge, 24,1. — Tr. : C, 60,00 ; H, 10,77 ; Ge, 23,9.

Di-$n$-amylgermanyl-3 butanal-1 ($n$-$C_5H_{11})_2Ge(H) - CH(CH_3)CH_2CHO$. —

7,70 g de diamylgermane (0,035 mole) sont mélangés à 4,90 g (0,070 mole) d'aldéhyde crotonique, on chauffe 18 heures à 100° en présence d'amiante platiné. A la distillation sous vide nous retrouvons 1 g de diamylgermane et deux fractions principales qui distillent sous 135°-145° et 180°-220° sous 10 mm (4,4 g et 3 g).

La première de ces deux fractions, redistillée conduit au dérivé monosubstitué. $E_{10}$ : 139°-140° ; $n_D^{20}$ : 1,4585 ; $d_4^{20}$ : 0,9910. $RM_D$ : Calc. : 78,72. Tr. : 79,09.

*Anal.* : $C_{14}H_{41}OGe$ : Calc. p. 100 : C, 58,58 ; H, 10,53 ; Ge, 25,30. — Tr. : C, 58,30 ; H, 10,58 ; Ge, 25,5.

Le rendement en monoaldéhyde est de 44 p. 100. La structure de ce dérivé a été contrôlée par spectroscopie infra-rouge.

Le dérivé d'addition disubstitué n'a pu être isolé pur à partir de la deuxième fraction.

Les dérivés isolés dans ces deux dernières réactions donnent des réactions caractéristiques des aldéhydes : réduction à chaud de la liqueur de Fehling et du réactif de Tollens.

6° **Action de la vinylméthylcétone (fixation du groupement** — CO). — A reflux, sans catalyseur et en présence de traces d'hydroquinone (inhibiteur de polymérisation) le dibutylgermane se fixe sur la double liaison éthylénique de la vinylméthylcétone. Cette double liaison conjuguée confère à ces cétones une réactivité particulière qui a permis d'isoler comme dans le cas de l'acrylonitrile ou de l'acrylate de méthyle un mélange de dérivés mono- et disubstitués avec de bons rendements :

$$(C_4H_9)_2GeH_2 + CH_2 = CHCOCH_3 \rightarrow (C_4H_9)_2GeCH_2CH_2COCH_3$$

$$(C_4H_9)_2GeH_2 + 2CH_2 = CH - COCH_3 \rightarrow (C_4H_9)_2Ge(CH_2CH_2COCH_3)_2$$

il n'a pas été observé, dans ces conditions expérimentales, d'addition sur le groupement carbonyle.

En présence de chlorure de zinc Calas ([50]) signale une addition sélective du triéthylsilane sur le groupement carbonyle des cétones éthyléniques.

Dibutyl(céto-3 butyl)germane $(n\text{-}C_4H_9)_2GeCH_2CH_2COCH_3$ (H).

Dibutyl-di(céto-3 butyl)germanium $(n\text{-}C_4H_9)_2Ge(CH_2CH_2COCH_3)_2$. — 6,1 g de dibutylgermane (0,032 mole) et 4,48 g de vinylméthylcétone (0,064 mole) sont chauffés 10 heures à léger reflux en présence de 10 mg d'hydroquinone. Nous recueillons à la distillation 2,5 g de dérivé monosubstitué (rdt : 30 p. 100). $E_{12}$ : 121° ; $n_D^{20}$ : 1,4621 ; $d_4^{20}$ : 1,0383.

*Anal.* : $C_{12}H_{26}OGe$ : Calc. p. 100 : Ge, 28,03 ; M, 258,9. — Tr. : Ge, 27,8 ; M cryosc., 256.

I. R. bande Ge — H 2 003 $cm^{-1}$ (monohydrures) dinitro-2,4 phénylhydrazone. F. : 163°.

([50]) R. Calas, E. Frainnet et J. Bonastre, *C. R. Acad. Sci.*, 1960, **251**, 2987.

2,9 g de dérivé disubstitué (rdt : 27 p. 100). $E_{0,4}$ : 155°-156° ; $n_D^{20}$ : 1,477 ; $d_4^{20}$ : 1,0681.

*Anal.* : $C_{16}H_{32}O_2Ge$ : Calc. p. 100 : Ge, 22,06 ; M, 329. — Tr. : Ge, 22,10 M cryosc., 335.

Dinitro-2-4 phénylhydrazone F. : 176°.

7° **Action du vinyl butyléther (fixation du groupement éther-oxyde).** — Les éthers vinyliques à double liaison nucléophile s'additionnent sans aucun catalyseur aux alcoylgermanes avec d'excellents rendements.

Nous n'avons pas observé de réactions secondaires et de polymérisation notable. Cette réactivité remarquable des éthers vinyliques a permis de synthétiser des germanes fonctionnellement trisubstitués avec un rendement de 70 p. 100.

L'heptylgermane se condense très régulièrement avec trois molécules de vinylbutyléther en 6 heures à 130° et sans catalyseur :

$$(C_4H_9)_3GeH + CH_2=CH-OC_4H_9 \rightarrow (C_4H_9)_3GeCH_2CH_2OC_4H_9$$
$$(C_7H_{15})GeH_3 + 3CH_2=CHOC_4H_9 \rightarrow (C_7H_{15})Ge(CH_2CH_2OCH_2CH_2CH_2CH_3)_3.$$

Butoxyéthyltributylgermanium :

$$(n\text{-}C_4H_9)_3GeCH_2CH_2OCH_2CH_2CH_2CH_3.$$

Un mélange équimoléculaire de tributylgermane (6 g) et de vinylbutyléther (2,45 g) est chauffé à 130° pendant 8 heures. 6,1 g du dérivé d'addition sont isolés (rdt : 72 p. 100). $E_{18}$ : 187°-188° ; $n_D^{20}$ : 1,4570 ; $d_4^{20}$ : 0,9500. $RM_D$ : Calc. : 99,07. Tr. : 98,93.

*Anal.* : $C_{18}H_{40}OGe$ : Calc. p. 100 : Ge : 21,03 ; M, 345. — Tr. : Ge, 20,9 ; M cryosc., 342.

(Tributoxyéthyl)heptylgermanium :

$$n\text{-}C_7H_{15}Ge(CH_2CH_2OCH_2CH_2CH_2CH_3)_3.$$

5,39 g d'heptylgermane (0,031 mole) et 9,27 g de vinylbutyléther (0,093 mole) sont chauffés à 130°-140°. Après 5 heures on ne note plus aucun reflux.

A la distillation fractionnée, sous 0,4 mm, 1,7 g de têtes de distillation correspondant à un mélange de dérivés mono- et disubstitués sont séparés de la partie centrale correspondant au dérivé trisubstitué : 10,4 g (rdt : 70 p. 100). $E_{0,4}$ : 180° ; $n_D^{20}$ : 1,4570 ; $d_4^{20}$ : 0,9638. $RM_D$ : Calc. : 134,89. Tr. : 134,30.

*Anal.* : $C_{25}H_{54}O_3Ge$ : Calc. p. 100 : Ge, 15,30 ; M, 475. — Tr. : Ge, 15,4 ; M cryosc., 470.

8° **Action de l'allylamine (fixation du groupement — $NH_2$).** — L'allylamine ne s'additionne aux alcoylgermanes qu'en présence de catalyseurs platinés, après un long reflux (14 heures) :

$$R_3GeH + CH_2 = CH - CH_2NH_2 \rightarrow R_3GeCH_2CH_2CH_2NH_2.$$

Nous n'avons pas observé la réduction du groupement fonctionnel avec dégagement de propène signalé avec le triphénylstannane [36]

$$Ar_3SnH + CH_2 = CH - CH_2NH_2 \rightarrow Ar_3SnNH_2 + CH_2 = CH - CH_3.$$

Tributylgermyl-3 amino-1 propane :

$$(n\text{-}C_4H_9)_3GeCH_2CH_2CH_2NH_2.$$

Un mélange de 5,3 g de tributylgermane (0,0216 mole), 1,5 g d'allylamine (0,026 mole) et 0,1 cm³ d'acide chloroplatinique en solution alcoolique 0,1 N sont chauffés à reflux 14 heures. La température du bain extérieur est progressivement portée de 80° à 130°.

Nous obtenons à la distillation sous vide une fraction importante (4,9 g). $E_{12}$ : 150°-165°; rendement 74 p. 100 à partir de laquelle nous isolons le dérivé d'addition. $E_{10}$ : 161°; $n_D^{20}$ : 1,4700; $d_4^{20}$ : 0,9816. $RM_D$ : Calc. : 86,29. Tr. : 85,84.

*Anal.* : $C_{15}H_{35}NGe$ : Calc. p. 100 : Ge, 24,04; N, 4,63; M, 302,4. — Tr. : Ge, 24,15; N, 4,50; M cryosc., 308.

9° **Action de l'allylmercaptan (fixation du groupement — SH).** — Nous n'avons observé aucune réaction anormale telle que la réduction du groupement fonctionnel dans l'action de l'allylmercaptan sur le tributylgermane. Le dérivé d'addition 1-1 est néanmoins obtenu avec un rendement assez bas même en présence de catalyseurs platinés :

$$R_3GeH + CH_2 = CH - CH_2SH \rightarrow R_3GeCH_2CH_2CH_2SH.$$

Tributylgermyl-3 propanethiol-1 $(n\text{-}C_4H_9)_3GeCH_2CH_2CH_2SH$. — 6,27 g de tributylgermane (0,0256 mole) et 1,98 g d'allylmercaptan (0,0267 mole) chauffés à reflux 15 heures en présence d'acide chloroplatinique (0,2 cm³ de la solution alcoolique 0,1 N) se condensent avec un rendement de 30 p. 100. $E_{15}$ : 150°; $n_D^{20}$ : 1,4730; $d_4^{20}$ : 0,9788. $RM_D$ : Calc. : 91,17. Tr. : 91,45.

*Anal.* : $C_{15}H_{34}SGe$ : Calc. p. 100 : Ge, 22,75; S, 10,05. — Tr. : Ge, 22,9; S, 10,2.

10° **Action des alcoylgermanes insaturés (formation de digermanes).** — Nous avons observé après quelques heures de reflux en présence d'amiante platiné, l'addition quasi quantitative du triéthyl-

## Dérivés d'addition des hydrures d'alcoylgermanium avec les composés éthyléniques

*Tableau récapitulatif.*

| Dérivé insaturé | Dérivé d'addition | E (° C) |
|---|---|---|
| $CH_2 = CH - CN$<br>Acrylonitrile | $(C_2H_5)_3GeCH_2CH_2CN$ | 225-227/760 |
| | $(n\text{-}C_3H_7)_3GeCH_2CH_2CN$ | 152/11 |
| | $(n\text{-}C_4H_9)_3GeCH_2CH_2CN$ | 168-169/11 |
| | $(n\text{-}C_5H_{11})_3GeCH_2CH_2CN$ | 193-194/11 |
| | $(n\text{-}C_3H_7)_2Ge(CH_2CH_2CN)_2$ | 140/0,4 |
| | $(n\text{-}C_3H_7)_2Ge(H)CH_2CH_2CN$ | 75/0,4 |
| $CH_2 = CH - CH_2CN$<br>Cyanure d'allyle | $(i\text{-}C_5H_{11})_3GeCH_2CH_2CH_2CN$ | 128/0 6 |
| $CH_2 = CH - COOH$<br>Acide acrylique | $(C_2H_5)_3GeCH_2CH_2COOH$ | 158-160/10 |
| | $(n\text{-}C_3H_7)_2Ge(H)CH_2CH_2COOH$ | 140-142/0,5<br>F : 31° |
| $CH_2 = CH - COOCH_3$<br>Acrylate de méthyle | $(n\text{-}C_3H_7)_3GeCH_2CH_2COOCH_3$ | 150-154/18 |
| | $(n\text{-}C_4H_9)_3GeCH_2CH_2COOCH_3$ | 175-178/17 |
| | $(n\text{-}C_4H_9)_2Ge(CH_2CH_2COOCH_3)_2$ | 153-155/0,8 |
| | $(n\text{-}C_4H_9)_2Ge(H)CH_2CH_2COOCH_3$ | 112-113/1 |
| $CH_2 = CH - COOC_2H_5$<br>Acrylate d'éthyle | $(n\text{-}C_4H_9)_3GeCH_2CH_2COOC_2H_5$ | 122-124/0,5 |
| $CH_2 = CH - CH_2OH$<br>Alcool allylique | $(n\text{-}C_3H_7)_3GeCH_2CH_2CH_2OH$ | 175-180/20 |
| | $(n\text{-}C_4H_9)_3GeCH_2CH_2CH_2OH$ | 153-155/3 |
| $CH_2 = CH - CHO$<br>Acroléine | $(C_2H_5)_3GeCH_2CH_2CHO$ | 129-131/17 |
| | $(n\text{-}C_4H_9)_3GeCH_2CH_2CHO$ | 125-128/1 |
| $CH_3CH = CH - CHO$<br>Aldéhyde crotonique | $(n\text{-}C_5H_{11})_2Ge(H) - CH(CH_3) - CH_2CHO$ | 139-140/10 |
| $CH_2 = CH - COCH_3$<br>Vinylméthylcétone | $(n\text{-}C_4H_9)_2Ge(H)CH_2CH_2COCH_3$ | 121/12 |
| | $(n\text{-}C_4H_9)_2Ge(CH_2CH_2COCH_3)_2$ | 155-156/0,4 |
| $CH_2=CH-OCH_2(CH_2)_2CH_3$<br>Vinylbutyléther | $(n\text{-}C_4H_9)_3GeCH_2CH_2OCH_2(CH_2)_2CH_3$ | 187-188/18 |
| | $n\text{-}C_7H_{15}Ge(CH_2CH_2OCH_2(CH_2)_2CH_3)_3$ | 180/0,4 |
| $CH_2 = CH - CH_2NH_2$<br>Allylamine | $(n\text{-}C_4H_9)_3GeCH_2CH_2CH_2NH_2$ | 161/10 |
| $CH_2 = CH - CH_2SH$<br>Allylmercaptan | $(n\text{-}C_4H_9)_3GeCH_2CH_2CH_2SH$ | 150/15 |
| $(C_2H_5)_3GeCH = CH_2$<br>Triéthylvinylgermanium | $(C_2H_5)_3GeCH_2CH_2Ge(C_2H_5)_3$ | 275/760 |
| $(C_2H_5)_3GeCH_2CH = CH_2$<br>Triéthylallylgermanium | $(C_2H_5)_3GeCH_2CH_2CH_2Ge(C_2H_5)_3$ | 128-129/1,4 |
| $CH_2 = CH(CH_2)_5CH_3$<br>Octène | $(C_2H_5)_3GeCH_2(CH_2)_6CH_3$ | 143/17 |

vinylgermanium et du triéthylallylgermanium sur le triéthylgermane ([11]) :

$$(C_2H_5)_3GeCH=CH_2 + (C_2H_5)_3GeH \rightarrow (C_2H_5)_3GeCH_2CH_2Ge(C_2H_5)_3$$
$$(C_2H_5)_3GeCH_2CH=CH_2 + (C_2H_5)_3GeH \rightarrow (C_2H_5)_3GeCH_2CH_2CH_2Ge(C_2H_5)_3.$$

La synthèse du *bis*(triéthylgermyl)-1,2 éthane a d'autre part été obtenue par action directe de l'acétylène sur $(C_2H_5)_3GeH$ avec formation transitoire de triéthylvinylgermanium qui fixe une molécule supplémentaire d'hydrure. Cf. chapitre II-II.

## II. — Action des dérivés acétyléniques sur les hydrures d'alcoylgermanium.

En l'absence de catalyseurs la réactivité des hydrures d'alcoylgermanium vis-à-vis de la triple liaison acétylénique paraît plus faible que celle des stannanes et assez comparable à celle des silanes isologues.

Mais en présence d'acide chloroplatinique $H_2PtCl_6$, $6H_2O$ en solution alcoolique 0,1 N. L'addition de ces hydrures sur la triple liaison des alcynes vrais se fait avec des rendements sensiblement quantitatifs ([3]).

La réaction du type anti-Markownikoff :

$$R_3GeH + HC \equiv CR' \rightarrow R_3GeCH=CH-R'$$

constitue une méthode générale pour la préparation des composés organiques du germanium renfermant un groupement vinyl substitué.

Nous avons fait réagir sur les trialcoylgermanes $R_3GeH$ en présence d'acide chloroplatinique, l'acétylène, le phénylacétylène, l'hexyne-1, le tributyléthynylgermanium, l'alcool propargylique et le diméthyléthynylcarbinol.

Nous opérons sur des quantités équimoléculaires de réactifs de l'ordre de 0,03 à 0,04 mole en présence de 0,1 $cm^3$ d'une solution 0,1 N d'acide chloroplatinique dans l'alcool éthylique ou isopropylique, sous azote.

1° **L'acétylène** que l'on fait dégager bulle à bulle dans 8,8 g de triéthylgermane à 100° en présence de 0,1 $cm^3$ d'une solution alcoolique d'acide chloroplatinique réagit en deux temps. Le triéthylvinylgermanium tout d'abord formé se condense avec une nouvelle molécule d'hydrure pour donner un digermane saturé : le *bis*(triéthylgermyl)-1,2 éthane ; $E_{760}$ : 275° (rdt : 75 p. 100) :

$$(C_2H_5)_3GeH + HC \equiv CH \rightarrow (C_2H_5)_3GeCH=CH_2$$
$$(C_2H_5)_3GeCH=CH_2 + (C_2H_5)_3GeH \rightarrow (C_2H_5)_3GeCH_2CH_2Ge(C_2H_5)_3$$

1,1 g de triéthylvinylgermanium ont été également isolés.

2° **Le phénylacétylène** réagit sur $(C_4H_9)_3GeH$ dès la température ordinaire en présence de catalyseur. La réaction est exothermique :

$$(C_4H_9)_3GeH + HC \equiv C - C_6H_5 \rightarrow (C_4H_9)_3GeCH = CH - C_6H_5.$$

Après 2 heures de chauffage à 100° le tributyl β-stryrylgermanium est obtenu quantitativement alors qu'en l'absence de catalyseur et malgré un reflux prolongé à 160° le rendement moyen de cette addition ne dépasse pas 35 p. 100.

L'action du brome en solution dans le bromure d'éthyle à — 50° ne conduit pas au dérivé d'addition attendu mais au clivage de la liaison Ge — C :

$$(C_4H_9)_3GeCH = CH - C_6H_5 + Br_2 \rightarrow (C_4H_9)_3GeBr + BrCH = CH - C_6H_5.$$

Cette réaction prouve la structure linéaire des dérivés d'addition.

Une réaction d'addition a été observée dans des conditions à peu près identiques sur le tributylvinylgermanium ([51]). La présence du radical phényle doit affaiblir considérablement la liaison Ge — C.

3° **L'hexyne-1** s'additionne facilement au triéthylgermane. La réaction est très exothermique en présence du catalyseur :

$$(C_2H_5)_3GeH + HC \equiv C - (CH_2)_3 - CH_3 \rightarrow (C_2H_5)_3GeCH = CH(CH_2)_3CH_3.$$

Le triéthylhexène-1-ylgermanium est obtenu quantitativement après chauffage du mélange 2 heures à 100°.

L'action d'une solution hydro-acétonique de permanganate de potassium à 5 p. 100 provoque la rupture oxydante de la double liaison avec formation d'une part de pentanoïque et d'autre part d'acide triéthylgermylformique ; ce dérivé assez impur $E_{20}$ : 145°-148° donne au spectre infra-rouge la bande C = O acide à 1 720 $cm^{-1}$ :

$$3(C_2H_5)_3GeCH = CH(CH_2)_3CH_3 + 8MnO_4K + 4H_2O \rightarrow 3(C_2H_5)_3GeCOOH + 3CH_3(CH_2)_3COOH + 8MnO_2 + 8KOH.$$

4° **Le tributyléthynylgermanium** récemment préparé ([52]) fixe quantitativement vers 200° une molécule de tributylgermane et conduit au *bis*(tributylgermyl)-1,2 éthylène, digermane insaturé :

$$(C_4H_9)_3GeC \equiv CH + (C_4H_9)_3GeH \rightarrow (C_4H_9)_3GeCH = CHGe(C_4H_9)_3.$$

5° **L'alcool propargylique** se fixe sur le tributylgermane ; la réaction démarre vers 70°. Le tributylgermyl-3 propène-2 ol-1 est isolé avec un rendement de 80 p. 100 après 6 heures de chauffage à 100° :

---

([51]) P. Mazerolles et M. Lesbre, *C. R. Acad. Sci.*, 1959, **248**, 2018.
([52]) P. Mazerolles, *Bull. Soc. Chim.*, 1960, 856.

$$(C_4H_9)_3GeH + HC \equiv C - CH_2OH \rightarrow (C_4H_9)_3GeCH = CH - CH_2OH.$$

Nous avons procédé à l'hydrogénation catalytique de ce composé : 4,3 g de $Bu_3GeCH = CHCH_2OH$ en solution dans 40 cm³ d'alcool à 95° sont hydrogénés à la température ordinaire (21°) sous 748 mm de mercure en présence de nickel de Raney. L'absorption est de 360 cm³ en 25 minutes, ce qui correspond à la quantité théorique.

Après avoir chassé le solvant nous recueillons avec un rendement quasi quantitatif l'alcool saturé $Bu_3GeCH_2CH_2CH_2OH$. $E_{0,5}$ : 115° ; $n_D^{20}$ : 1,4712 ; $d_4^{20}$ : 0,9993 sensiblement identique au composé que nous avons obtenu par l'action de l'alcool allylique sur $(C_4H_9)_3GeH$.

6° **Le diméthyléthynylcarbinol** préparé suivant Coffman ([53]) se fixe facilement sur un trialcoylgermane en donnant l'alcool éthylénique tertiaire correspondant : le méthyl-2 tributylgermyl-4 propène-3 ol-2 (rdt : 90 p. 100).

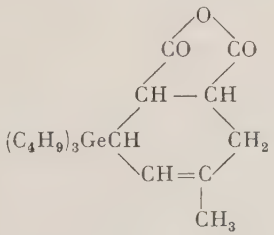
La réaction démarre vers 50°, elle est exothermique :

$$(C_4H_9)_3GeH + HC \equiv C - C(OH)(CH_3)_2 \rightarrow (C_4H_9)_3GeCH = CHC(OH)(CH_3)_2.$$

Le réactif de Denigès donne sur ce dérivé la réaction caractéristique des alcools tertiaires. Cet alcool déshydraté par $POCl_3$ au sein de la pyridine conduit au diène dérivé de l'isoprène :

$$(C_4H_9)_3GeCH = CH - \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}} = CH_2$$

le méthyl-2 tributylgermyl-4 butadiène-1,3 (rdt : 60 p. 100). Ce diène a été caractérisé par condensation avec l'anhydride maléique en solution benzénique. Ce philodiène conduit à l'anhydride :



qui est un liquide extrêmement visqueux, très réfringent. $E_2$ : 193° ; $n_D^{20}$ : 1,500 ; $d_4^{20}$ : 1,125. $RM_D$ : Calc. : 107,03. Tr. : 106,94.

*Anal.* : $C_{21}H_{36}O_3Ge$ : Calc. p. 100 : Ge, 17,65 ; M, 409. — Tr. : Ge, 17,8 ; M cryosc., 415.

---

([53]) D. D. Coffman, *Org. Synth.*, 1940, **20**, 40.

Petrov avait obtenu un rendement quantitatif dans la déshydratation sur $HKSO_4$ d'un alcool isologue du silicium ([54]). Un alcool tertiaire acétylénique du germanium déshydraté par $POCl_3$ a conduit à un ényne ([55]).

7° **Le diméthyl-2,5 hexyne-3 diol-2,5** préparé par condensation de l'acétone sur le dimagnésien de l'acétylène s'additionne au triéthylgermane en présence du même catalyseur avec un rendement de 40 p. 100 après 5 heures de chauffage à 140° (sans solvant) :

$$(C_2H_5)_3GeH + (CH_3)_2C(OH) - C \equiv C - C(OH)(CH_3)_2 \rightarrow (CH_3)_2C(OH) - CH = \underset{\displaystyle Ge(C_2H_5)_3}{\overset{\displaystyle |}{C}} - C(OH)(CH_3)_2.$$

Le diméthyl-2,5 triéthylgermyl-3 hexène-3 diol-2,5 est le premier glycol éthylénique connu renfermant du germanium.

Il est à noter que l'addition des alcoylgermanes sur une triple liaison non terminale se fait généralement avec de moins bons rendements.

Nous avons également étudié l'action des di et monoalcoylgermanes sur les dérivés acétyléniques vrais.

Parmi les dihydrures, le dibutylgermane s'additionne à 100° à une molécule de phénylacétylène.

Le dibutylstyrylgermane $(C_4H_9)_3Ge(H)CH = CHC_6H_5$ ainsi formé se condense sur lui-même par chauffage prolongé pour donner comme dans le cas du stannane isologue ([36]) un polymère qui se présente sous forme d'une huile visqueuse jaune :

$$-\left[\begin{array}{c} C_4H_9 \\ | \\ -Ge- \\ | \\ C_4H_9 \end{array} - CH_2 - \begin{array}{c} CH \\ | \\ C_6H_5 \end{array} -\right]_n -$$

*Anal.* $(C_{16}H_{26}Ge)_n$ : Calc. p. 100 : C, 66,04 ; H, 9,0 ; Ge, 24,25. — Tr. : 65,60 ; H, 8,73 ; Ge, 25,0.

L'heptylgermane $C_7H_{15}GeH_3$ fixe à 200° trois molécules d'heptyne-1 pour former un tétraalcoylgermanium renfermant trois groupements vinylsubstitués.

L'heptyltri(heptène-1 yl)germanium ainsi obtenu avec un excellent rendement est très stable thermiquement.

La structure de tous ces dérivés d'addition contrôlée par spectroscopie infra-rouge nous a permis de noter l'influence de l'atome de germanium sur la position de la bande d'absorption de la double liaison en

([54]) A. D. Petrov, *Angew. Chem.*, 1958, **70**, n° 16, 512.
([55]) P. Mazerolles, *C. R. Acad. Sci.*, 1960, **251**, 2041.

## Tableau

*Dérivés d'addition des hydrures d'alcoylgermanium avec les composés acétyléniques.*

| | E. (°C) | $n_D^{20}$ | $d_4^{20}$ | C | | H | | Ge | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | calc. | tr. | calc. | tr. | calc. | tr. |
| $(C_4H_9)_3GeCH=CHC_6H_5$ | 127/0,2 | 1,5140 | 1,0221 | 69,20 | 68,91 | 9,87 | 9,75 | 20,91 | 20,7 |
| $(C_2H_5)_3GeCH=CH(CH_2)_3CH_3$ | 102/10 | 1,4623 | 0,9655 | 59,32 | 60,02 | 10,79 | 10,82 | 29,90 | 29,7 |
| $(C_4H_9)_3GeCH=CHGe(C_4H_9)_3$ | 150/0,2 | 1,4798 | 0,9958 | 60,76 | 60,98 | 10,98 | 10,96 | 28,25 | 28,0 |
| $(C_4H_9)_3GeCH=CHCH_2OH$ | 105/0,2 | 1,4780 | 1,0080 | 59,85 | 59,85 | 10,71 | 10,60 | 24,12 | 23,95 |
| $(C_4H_9)_3GeCH=CHC(OH)(CH_3)_2$ | 120/1 | 1,4731 | 0,9811 | 62,05 | 62,30 | 11,00 | 11,07 | 22,06 | 22,1 |
| $(C_4H_9)_3GeCH=CH-C(CH_3)=CH_2$ | 98/0,3 | 1,4825 | 0,9585 | 65,64 | 65,02 | 11,02 | 11,03 | 23,34 | 23,10 |
| $(CH_3)_2C(OH)-CH-C(OH)(CH_3)_2$ <br> $\quad\quad\quad

position α de cet hétéroatome (1 610 $cm^{-1}$) abaissée par rapport à sa position habituelle, 1 657 $cm^{-1}$ (cis), 1 673 $cm^{-1}$ (trans). Différents types de ces nouveaux composés sont consignés dans le tableau ci-joint.

## III. — Condensation des hydrures d'alcoylgermanium avec les diazodérivés.

Dans tous les dérivés d'addition signalés jusqu'à maintenant le groupement fonctionnel est fortement fixé en position β par rapport à l'atome de germanium. Il peut être avantageux d'avoir des composés α substitués afin d'étudier leur stabilité vis-à-vis des réactifs nucléophiles notamment. En ce cas, il est très commode de condenser les germanes à température peu élevée avec les diazodérivés aliphatiques ; méthode que M. Lesbre [48] a récemment préconisée sur les dérivés isologues de l'étain. Si l'action du diazométhane n'a pas été étudiée systématiquement les tétraalcoylgermaniums mixtes étant obtenus généralement avec des rendements moyens, par contre l'action du diazoacétate d'éthyle, de la diazoacétone et de la diazoacétophénone sur les alcoylgermanes en présence de poudre de cuivre en solution éthérée ou benzénique, nous a permis d'obtenir avec des rendements atteignant parfois 50 p. 100 des dérivés organiques du germanium fonctionnellement substitués d'un type nouveau :

$$R_3GeH + N_2CH — COO — C_2H_5 \rightarrow N_2 + R_3GeCH_2COO — C_2H_5$$
$$R_3GeH + N_2CH — CO — CH_3 \rightarrow N_2 + R_3GeCH_2CO — CH_3$$
$$R_3GeH + N_2CH — CO — C_6H_5 \rightarrow N_2 + R_3GeCH_2CO — C_6H_5.$$

L'action du diazoacétate d'éthyle sur les dialcoylgermanes nous a conduit aux monoesters renfermant une liaison Ge — H :

$$R_2GeH_2 + N_2CH — COO — C_2H_5 \rightarrow N_2 + \underset{\displaystyle H}{\overset{\displaystyle |}{R_2Ge}} — CH_2COOC_2H_5.$$

**Action du diazoacétate d'éthyle.** *a)* Sur les trialcoylgermanes $R_3GeH$. — Triéthyl(carboéthoxyméthyl)germanium :

$$(C_2H_5)_3GeCH_2COOC_2H_5.$$

A 6,8 g de triéthylgermane (0,042 mole) on a ajouté goutte à goutte, sous agitation mécanique 7,18 g de diazoacétate d'éthyle (0,063 mole) en solution dans 20 $cm^3$ de benzène. On n'observe aucune réaction même à chaud. Une pincée de poudre de cuivre déclenche vers 60° un dégagement gazeux qui se poursuit pendant 1 heure. On chauffe ensuite à reflux 3 heures. A la distillation on récupère 1,4 g d'hydrure et à 125°-126° sous 31 mm, 3,80 g (rdt : 37 p. 100) de liquide jaune clair à

odeur agréable que l'on peut redistiller à la pression atmosphérique sans décomposition. $E_{760}$ : 222°-224°.

*Anal.* : $C_{10}H_{22}O_2Ge$ : Calc. p. 100 : C, 48,64 ; H, 8,98 ; Ge, 29,4 ; M, 246,8. — Tr. : C, 48,25 ; H, 8,58 ; Ge, 29,2 ; M cryosc., 244.

Tributyl(carboéthoxyméthyl)germanium :

$$(n\text{-}C_4H_9)_3GeCH_2COOC_2H_5.$$

A 5,75 g de tributylgermane (0,023 mole) on ajoute peu à peu 4,07 g de diazoacétate d'éthyle (0,035 mole) en solution dans 20 cm³ de toluène. La réaction démarre vers 60° en présence de poudre de cuivre.

On recueille 3,05 g (rdt : 40 p. 100) de liquide jaune clair peu mobile. $E_{10}$ : 160°-165° ; $n_D^{20}$ : 1,4590 ; $d_4^{20}$ : 1,0271.

*Anal.* : $C_{16}H_{34}O_2Ge$ : Calc. p. 100 : C, 58,04 ; H, 10,27 ; Ge, 21,93 ; M, 331. — Tr. : C, 57,81 ; H, 10,16 ; Ge, 21,7 ; M cryosc., 326.

7,65 g du même ester ont été obtenus par traitement du tributylgermane (11,26 g : 0,046 mole) en milieu benzénique par un grand excès de diazoacétate d'éthyle (13,74 g : 0,120 mole), en présence de poudre de cuivre, après cinq heures de reflux (rdt : 50 p. 100).

Triamyl(carboéthoxyméthyl)germanium :

$$(n\text{-}C_5H_{11})_3GeCH_2COOC_2H_5.$$

Dans les mêmes conditions expérimentales à partir de 7,6 g de triamylgermane on isole 3,5 g de l'ester, dérivé de condensation (rdt : 35 p. 100). $E_{14}$ : 188°.

*Anal.* : $C_{19}H_{40}O_2Ge$ : Calc. p. 100 : Ge, 19,46 ; M, 373. — Tr. : Ge, 19,2 ; M. cryosc., 366.

*b)* Sur les dialcoylgermanes $R_2GeH_2$. — Dibutyl(carboéthoxyméthyl)germane $(n\text{-}C_4H_9)_2Ge(H)CH_2COOC_2H_5$. — On fait réagir 8,5 g de dibutylgermane (0,045 mole) et 16 g de diazoacétate d'éthyle (0,140 mole) en solution dans 30 cm³ de benzène. La réaction se déclenche à 65° en présence de poudre de cuivre : dégagement abondant. On chauffe 8 heures à 100°.

A la distillation nous recueillons deux fractions importantes.

La première 3,5 g vers 130°-135° sous 12 mm (dérivé monosubstitué), la deuxième 4,8 g aux environs de 190° sous 12 mm (dérivé disubstitué).

La première fraction conduit après nouvelle rectification au monoester renfermant une liaison Ge — H. $E_{12}$ : 132°-134° ; $n_D^{20}$ : 1,4540 ; $d_4^{20}$ : 1,0521. $RM_D$ : Calc. : 71,24. Tr. : 70,76 (rdt : 28 p. 100).

*Anal.* : $C_{12}H_{26}O_2Ge$ : Calc. p. 100 : Ge, 26,40 ; M, 274,9. — Tr. : Ge, 26,2 M cryosc., 272.

Par contre le diester n'a pu être isolé pur à partir de la deuxième fraction.

**Action de la diazoacétone.** — La diazoacétone a été préparée par action du chlorure d'acétyle sur une solution éthérée de diazométhane ([56]).

Triéthylgermylacétone $(C_2H_5)_3GeCH_2COCH_3$. — 8 g de triéthylgermane (0,05 mole) réagissent sur 8 g de diazoacétone ($E_{13}$ : 49° (0,095 mole) dans 15 cm³ d'éther en présence de poudre de cuivre. La réaction démarre à 30°. On fait bouillir à reflux 8 heures.

On recueille 1,2 g de $(C_2H_5)_3GeH$ et 3,2 g de liquide jaune mobile à légère odeur (rdt : 30 p. 100). $E_{20}$ : 111°; $n_D^{20}$ : 1,4604 ; $d_4^{20}$ : 1,0763. $RM_D$ : Calc. : 55,69. Tr. : 55,22.

*Anal.* : $C_9H_{20}OGe$ : Calc. p. 100: C, 49,84 ; H, 9,29; Ge, 33,48; M, 216,8. — Tr. : C, 50,41 ; H, 9,00 ; Ge, 33,2 ; M cryosc., 219.

Dinitro-2,4 phénylhydrazone : F. : 105°.

Action de la diazoacétophénone. — La diazoacétophénone a été préparée par action du chlorure de benzoyle sur une solution éthérée de diazométhane à — 5° ([57]).

Triéthylgermylméthyl-phénylcétone $(C_2H_5)_3GeCH_2COC_6H_5$. — 5,48 g de triéthylgermane (0,034 mole) réagissent sur 3,64 g de diazoacétophénone (0,025 mole) dans un mélange benzène-éther avec de la poudre de cuivre comme catalyseur. On fait bouillir à reflux 8 heures. On recueille à la distillation 2,2 g de liquide jaune brun assez visqueux. $E_3$ : 135°.

*Anal.* : $C_{14}H_{22}OGe$ : Calc. p. 100 : Ge, 26,03 ; M, 278,9. — Tr. : Ge, 26,5 ; M cryosc., 275.

Rdt : 31 p. 100 par rapport au diazodérivé.
Dinitro-2,4 phénylhydrazone : F. : 218°-220° (déc.).

Les groupements fonctionnels fixés en position α de l'atome de germanium affaiblissent considérablement la liaison Ge — C de la chaîne aliphatique substituée. C'est ainsi que le brome clive quantitativement la liaison Ge — C du tributyl(carboéthoxyméthyl)germanium :

$$(C_4H_9)_3GeCH_2COOC_2H_5 + Br_2 \rightarrow (C_4H_9)_3GeBr + BrCH_2COOC_2H_5.$$

Après l'addition progressive de la quantité stœchiométrique de brome en solution dans le bromure d'éthyle, la décoloration complète est obtenue après 1 heure de reflux.

---

([56]) F. Arndt et J. Amende, *Ber.*, 1928, **61**, 1122.
([57]) W. Bradley et R. Robinson, *J. Chem. Soc.*, 1928, 1310.

Le clivage de la liaison métal-carbone par les réactifs nucléophiles et par les acides a été également observé sur les silanes ([58]) et les stannanes ([36]) ([48]) ([58 bis]) isologues.

## CHAPITRE III

## Action des dérivés organométalliques sur les alcoylgermanes. Synthèse de la liaison Ge — C par action des organo-magnésiens.

Plusieurs auteurs ([59]) ([60]) signalent que le triéthylsilane réagit avec les composés organo-lithiens dans l'éther pour former des silanes tétrasubstitués et de l'hydrure de lithium :

$$(C_2H_5)_3SiH + RLi \rightarrow (C_2H_5)_3SiR + LiH.$$

Le triéthylgermane réagit sur le butyllithium en milieu éthéré de façon très différente, il n'y a pas de réaction d'alcoylation mais formation de $(C_2H_5)_3GeLi$ avec un rendement inférieur à 10 p. 100 ([61]).

Gilman et Gerow ([62]) étudiant comparativement les réactions du triphénylsilane et du triphénylgermane signalent une grande différence dans le cours de la réaction avec les dérivés organo-lithiens :

$$(C_6H_5)_3SiH + RLi \rightarrow (C_6H_5)_3SiR + LiH$$
$$(C_6H_5)_3GeH + RLi \rightarrow (C_6H_5)_3GeLi + RH$$

avec le butyllithium notamment, la formation de triphénylgermyllithium est quantitative.

Il importe de noter la grande différence de comportement entre le triphénylgermane et le triéthylgermane. Il semblerait que la présence de radicaux alcoyles électropositifs diminue l'électronégativité globale du groupement $R_3Ge$ dans les trialcoylgermanes.

Nous avons étudié pour notre part le comportement des hydrures d'alcoylgermanium vis-à-vis des organo-magnésiens dans l'éther éthylique, l'oxyde de butyle et le tétrahydrofuranne. Dans les deux premiers solvants, il n'y a pratiquement pas de réaction. Par contre,

---

([58]) J. R. Gold, L. H. Sommer et F. C. Witmore, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1948, **70**, 2874.

([58 bis]) G. J. M. Van der Kerk et J. G. A. Luijten, *J. Appl. Chem.*, 1956, **6**, 93.

([59]) H. Gilman et S. P. Massie, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1946, **68**, 1128.

([60]) R. N. Meals, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1946, **68**, 1880.

([61]) M. B. Hughes, *Thèse Iowa State College*, 1958.

([62]) H. Gilman et C. W. Gerow, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1956, **78**, 5435.

au sein du tétrahydrofuranne et après un long reflux, nous avons observé une réaction d'alcoylation déjà signalée dans le cas des alcoylsilanes ([61]) :

$$R_2GeH_2 + R'MgX \rightarrow R_2R'GeH + MgXH$$
$$RGeH_3 + R'MgX \rightarrow RR'GeH_2 + MgXH.$$

Les rendements sont en général très bas avec les magnésiens normaux tels que le bromure d'amyl- et le bromure de butylmagnésium.

L'amylgermane $C_5H_{11}GeH_3$ a donné en présence d'un excès de bromure d'amylmagnésium après 72 heures de reflux un rendement de 12 p. 100 en $(C_5H_{11})_2GeH_2$. $E_{19}$ : 102°. I.-R. bande Ge — H : 2 032 $cm^{-1}$ caractéristique des dihydrures.

La réaction d'alcoylation est par contre beaucoup plus importante avec certains magnésiens actifs (chlorures d'allyl- et benzyl-magnésium).

**Action du chlorure d'allylmagnésium.** — Dibutylallylgermane $(n\text{-}C_4H_9)_2Ge(H)CH_2 — CH = CH_2$ :

$$(C_4H_9)_2GeH_2 + CH_2 = CH — CH_2MgCl \rightarrow (C_4H_9)_2Ge(H)CH_2 — CH = CH_2 + MgClH.$$

Le chlorure d'allylmagnésium est préparé suivant Gilman ([63]) ; 6,12 g de chlorure d'allyle (0,08 mole) dans 60 $cm^3$ de tétrahydrofuranne sont additionnés à 9,72 g (0,4 atome) de magnésium en fines tournures en suspension dans 20 $cm^3$ de tétrahydrofuranne ; après 3 heures de reflux le magnésien est décanté.

Ce magnésien est ajouté peu à peu à 5,6 g (0,030 mole) de dibutylgermane $(n\text{-}C_4H_9)_2GeH_2$ en solution dans 15 $cm^3$ de tétrahydrofuranne ; on ajoute ensuite 0,1 g de chlorure cuivreux anhydre. Le magnésien noircit ; on porte à reflux 48 heures, on hydrolyse et décante la couche organique, la couche aqueuse est extraite à l'éther. Les fractions organiques réunies sont séchées sur $CaCl_2$ et distillées.

Après avoir chassé le solvant nous récupérons 1,4 g de $(C_4H_9)_2GeH_2$; $E_{14}$ : 51°-52° puis sont recueillis une fraction intermédiaire (1,2 g). $E_{14}$ : 60°-90° et 2,35 g d'un liquide incolore mobile. $E_{13}$ : 95°-96° ; $n_D^{20}$ : 1,4608 ; $d_4^{20}$ : 0,9702. $RM_D$ : Calc. : 64,53. Tr. : 64,71. (rdt : 35 p. 100).

*Anal.* : $C_{11}H_{24}Ge$ : Calc. p. 100 : C, 57,71 ; H, 10,56 ; Ge, 31,75. — Tr. : C, 57,97 ; H, 10,57 ; Ge, 31,8.

Infra-rouge Ge — H 2 012 $cm^{-1}$, C = C 1 630 $cm^{-1}$.

Ce dérivé chauffé à 100° se condense sur lui-même ; la liaison Ge — H se fixe sur une double liaison d'une molécule voisine avec formation d'un polymère à haut point d'ébullition :

---

([63]) H. Gilman et E. A. Zuech, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1959, **81**, 5925.

$$n CH_2 = CHCH_2 - \underset{\displaystyle C_4H_9}{\overset{\displaystyle C_4H_9}{\underset{|}{\overset{|}{Ge}}}} - H \rightarrow - \left[ CH_2CH_2CH_2 - \underset{\displaystyle C_4H_9}{\overset{\displaystyle C_4H_9}{\underset{|}{\overset{|}{Ge}}}} - \right]_n -$$

**Action du chlorure de benzylmagnésium.** — *a)* **Sur les dialcoylgermanes.** — 0,05 mole de chlorure de benzylmagnésium dans 50 cm³ de tétrahydrofuranne réagissent sur 6,94 g de dibutylgermane (0,037 mole) en solution dans 20 cm³ de tétrahydrofuranne. Après 48 heures de reflux le magnésien est ensuite hydrolysé et traité de la façon habituelle.

Nous isolons à la distillation 3 g de $(C_4H_9)_2GeH_2$ inchangé. $E_{760}$ : 172° et 2,9 g de liquide incolore. $E_{15}$ : 150°-160° (rdt : 28 p. 100). Fraction centrale : $E_{14}$ : 155° ; Ge p. 100 : Calc. : 26,0. Tr. : 25,0.

Au spectre infra-rouge apparaît la bande Ge — H : 2 009 $cm^{-1}$ des monohydrures. Ce dibutylbenzylgermane souillé de dibenzyle ne semble pas très pur.

*b)* **Sur les monoalcoylgermanes.** — 0,06 mole de chlorure de benzylmagnésium réagissent sur 5,4 g d'heptylgermane (0,031 mole) dans les conditions décrites ci-dessus. On isole avec un rendement de 15 p. 100 une fraction principale. $E_1$ : 180° ; $n_D^{20}$ : 1,514 ; $d_4^{20}$ : 1,079 qui correspond à l'heptyldibenzylgermane.

*Anal.* : $C_{21}H_{30}Ge$ : Calc. p. 100 : Ge, 20,47 ; M, 355. — Tr. : Ge, 20,9 ; M cryosc., 345.

I.-R. Ge — H 2 014 $cm^{-1}$ (léger décalage de la fréquence des monohydrures par suite de l'effet inductif de deux groupements benzyles). L'heptylbenzylgermane formé n'a pu être isolé pur.

L'ACTION DU BROMURE DE PHÉNYLMAGNÉSIUM sur le dibutylgermane dans les mêmes conditions expérimentales nous a permis d'isoler avec un rendement de 20 p. 100 :

$(C_4H_9)_2Ge(H) - C_6H_5$ impur souillé de diphényle $E_9$ : 140° : Ge, p. 100. Calc. : 27,43. Tr. : 26,5.

I.-R. bande Ge — H 2 015 $cm^{-1}$ (monohydrures).

La synthèse des germanes mixtes sera vraisemblablement plus avantageuse à partir des nouveaux halogéno-hydrures d'alcoylgermanium : $R_2XGeH$ et $RXGeH_2$ et des organomagnésiens correspondants.

Néanmoins cette nouvelle méthode de synthèse de la liaison Ge — C par action des organomagnésiens actifs sur les alcoylgermanes paraît

être d'un haut intérêt car elle prouve qu'il est possible d'obtenir une réaction d'alcoylation notable malgré la haute électronégativité du germanium.

## CHAPITRE IV

## Réactivité de la liaison Ge — H dans les alcoylgermanes.

La grande réactivité et la labilité de la liaison Ge — H ont été déjà mises en évidence dans la synthèse de nombreux germanes fonctionnellement substitués.

Nous avons étudié l'addition des hydrures d'alcoylgermanium sur les liaisons insaturées carbone-carbone ainsi que leur condensation avec les diazodérivés.

Nous avons d'autre part observé des réactions d'alcoylation par action des organomagnésiens actifs dans le tétrahydrofuranne, qui peuvent s'interpréter par la rupture de la liaison Ge — H avec apparition d'un ion hydrure.

Nous allons étudier dans ce chapitre les réactions des hydrures d'alcoylgermanium sur un certain nombre de dérivés minéraux ou organiques (principalement des dérivés halogénés).

L'action réductrice des hydrures d'alcoylgermanium peut être interprétée en considérant que l'hydrogène fixé au germanium se comporte comme un réactif nucléophile, toutes ces réactions de réduction ayant en commun le fait que l'hydrogène remplace un élément électronégatif.

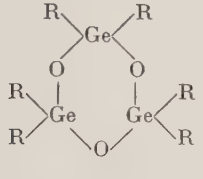
Cependant certaines anomalies constatées dans le comportement chimique des hydrures d'alcoylgermanium et, notamment une réactivité remarquablement faible vis-à-vis de certains réactifs polaires (tels que les hydracides et bases en solution aqueuse) peuvent être expliquées par la haute électronégativité du germanium.

### I. — Réactions d'oxydation.

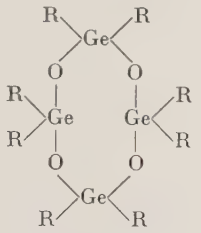
Les hydrures d'alcoylgermanium sont beaucoup moins oxydables que les alcoylstannanes isologues. Leur sensibilité aux agents oxydants est plutôt comparable à celle des silanes.

Les trois types d'hydrures $R_3GeH$, $R_2GeH_2$ et $RGeH_3$ s'oxydent lentement à l'air. Ils se transforment en oxydes de basicité décroissante $(R_3Ge)_2O$, $R_2GeO$ et $(RGeO)_2O$.

Ces oxydes qui sont également obtenus par hydrolyse alcaline des dérivés halogénés, à partir des hydroxydes instables, se présentent généralement sous forme de polymères cycliques $(R_2GeO)_n$ :



Trimère



Tétramère

et $(RGeO)_2O$ tétramère ([64]) :

$$2R_3GeH + O_2 \rightarrow (R_3Ge)_2O + H_2O$$
$$2RGeH_3 + 3O_3 \rightarrow (RGeO)_2O + 3H_2O.$$

Un courant d'oxygène dans l'octylgermane en $C_8H_{17}GeH_3$ transforme rapidement ce dérivé en un liquide d'une grande viscosité qui se prend en masse. L'oxyde obtenu $(n\text{-}C_8H_{17}GeO)_2O$ Ge p. 100 : Calc. : 34,63 ; Tr. : 34,8 se présente sous forme de poudre blanche microcristalline infusible déc. : 400°, insoluble dans l'eau et peu soluble dans la soude 4 N (vraisemblablement à cause de la longue chaîne organique). L'acide chlorhydrique concentré le convertit en trichlorure $n\text{-}C_8H_{17}GeCl_3$.

Le permanganate de potassium en solution acétonique convertit partiellement le triéthylgermane en oxyde $((C_2H_5)_3Ge)_2O$ (rdt : 28 p. 100 ([65]).

## II. — Action des acides.

*a)* **Hydracides.** — Anderson ([65]) signale que le triéthylgermane est aisément converti en chlorure de triéthylgermanium par l'acide chlorhydrique à reflux.

Selon Schott et Harzdorf ([66]) le triéthylgermane subit la solvolyse acide comme le triéthylsilane. Ces auteurs ne précisent pas les conditions expérimentales.

---

([64]) L. V. Jones, *Diss. Abstr.*, 1953, **13**, 308.
([65]) H. H. Anderson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1957, **79**, 326.
([66]) V. G. Schott et C. Harzdorf, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1960, **307**, 105.

Le triphénylgermane est également transformé en halogénure de triphénylgermanium par action des hydracides ([22]) :

$$R_3GeH + HCl \rightarrow R_3GeCl + H_2.$$

En opposition à ces résultats West ([32]) prépare le triphénylgermane et le diméthylgermane par réduction des halogénures et sulfures correspondant par le zinc amalgamé et l'acide chlorhydrique 12 N en milieu alcoolique ou éthéré.

Nous avons pour notre part constaté une très faible réactivité des hydrures d'alcoylgermanium avec les hydracides même aux plus fortes concentrations.

4 g de $(n\text{-}C_4H_9)_2GeH_2$ sont traités par 10 cm³ d'acide bromhydrique en solution aqueuse à 60 p. 100. Après 4 heures de chauffage à léger reflux et vigoureuse agitation 3,2 g de dibutylgermane : $E_{760}$ : 172° ; $n_D^{20}$ : 1,4428, sont retrouvés inchangés.

L'acide chlorhydrique anhydre ne réagit sur l'amylgermane et le dibutylgermane qu'en présence de catalyseur ($AlCl_3$).

Le triéthylsilane est clivé par l'acide chlorhydrique en solution alcoolique 2,1 N ([67]) et les alcoylstannanes sont convertis quantitativement en chlorures en solution éthérée à la température ordinaire ([36]).

*b)* **Acides minéraux oxygénés.** — L'acide sulfurique concentré (36 N) réagit lentement à froid sur les alcoylgermanes avec dégagement d'hydrogène :

$$2R_3GeH + SO_4H_2 \rightarrow (R_3Ge)_2SO_4 + 2H_2 \text{ (rdt. : 70 p. 100)} \ ([65]).$$

L'acide sulfurique réagit avec plus de facilité sur les dialcoylgermanes. 0,3711 g de $(C_4H_9)_2GeH_2$ traité par un excès de $SO_4H_2$ dégagent à l'appareil de Zéréwitinoff 75,6 cm³ d'hydrogène à 20° (70,43 cm³ ramenés à 0°), ce qui correspond à 80 p. 100 de la quantité théorique.

L'acide nitrique agit facilement. L'acide fumant attaque les alcoylgermanes hydrogénés avec violence. Les trihydrures explosent à son contact. L'action du mélange sulfonitrique qui provoque la minéralisation et l'oxydation quantitative en $GeO_2$ est mise à profit pour le dosage pondéral du germanium.

Acide benzène sulfonique. — Dans le toluène et à reflux (6 heures) l'acide benzène sulfonique réagit lentement sur le triéthylgermane avec dégagement d'hydrogène :

$$(C_2H_5)_3GeH + C_6H_5SO_3H \xrightarrow{\text{toluène}} (C_2H_5)_3GeSO_3C_6H_5 + H_2.$$

Le benzène sulfonate de triéthylgermanium est isolé avec un rende-

([67]) A. Taketa, M. Kumada et K. Tarama, *Bull. Inst. Chem. Research Kyoto Univ.*, 1953, **31**, 260.

ment de 70 p. 100. C'est un solide qui cristallise en aiguilles blanches. $E_{1,3}$ : 160°. F. : 38°. Ge p. 100 : Calc. : 22,93. Tr. : 22,7.

Une réaction analogue est signalée sur le triéthylsilane ([68]).

L'acide borique qui réagit sur les trialcoylsilanes ([69]) en présence d'halogénures de nickel, cobalt, paladium et platine (rdt : 90-95 p. 100) n'a donné aucune réaction avec le triéthylgermane en présence de chlorure de nickel anhydre.

*c)* **Acides organiques.** — En accord avec Anderson nous n'avons noté aucune réaction entre les hydrures d'alcoylgermanium et l'acide acétique glacial sans solvant ou en solution dans l'éther ou l'oxyde de butyle.

L'acide formique est également sans action.

Il est à signaler que le tripropylstannane et l'acide acétique réagissent au sein de l'éther bouillant (rdt : 66 p. 100) ([36]).

L'acide acrylique réagit sur les trialcoylstannanes comme un acide saturé ; il y a formation d'acrylate de trialcoylétain avec des rendements de 83 p. 100 maximum ([36]). Les alcoylgermanes réagissent différemment ; il y a addition sur la double liaison de l'acide acrylique (voir chap. II).

Les acides forts $C_3F_7COOH$, $C_2F_5COOH$ réagissent quantitativement sur le triéthylgermane ([65]) :

$$(C_2H_5)_3GeH + C_3F_7COOH \rightarrow C_3F_7COOGe(C_2H_5)_3 + H_2.$$

Les acides fluoroacétiques $CF_3COOH$, $CHF_2COOH$ et $CH_2FCOOH$ convertissent $(C_2H_5)_3GeH$ en ester correspondant avec des rendements de 95 p. 100, 60 p. 100 et 20 p. 100 respectivement ([65]).

Par contre les acides trichloroacétique, tribromoacétique et monoiodoacétique sont réduits par $(C_2H_5)_3GeH$ en acide acétique (rdt : 80-94 p. 100) ([65]).

Nous avons obtenu une réaction semblable entre l'hexylgermane et l'acide trichloroacétique.

A 120° nous obtenons la réduction de l'acide trichloroacétique avec un rendement de 80 p. 100 :

$$CCl_3COOH + n\text{-}C_6H_{13}GeH_3 \rightarrow CH_3COOH + n\text{-}C_6H_{13}GeCl_3.$$

Un dégagement d'hydrogène a été également mesuré mais il ne dépasse pas 10 p. 100 de la quantité théorique.

Le comportement différent des acides trifluoroacétique d'une part et trichloro tribromo- et iodoacétique d'autre part peut s'expliquer par la valeur des énergies des liaisons. C — F : 107 kcal/mol. ; C — H : 87 ; C — Cl : 67 ; C — Br : 54 ; C — I : 46 ([65]).

---

([68]) N. Duffaut, R. Calas et B. Martel, *Bull. Soc. Chem.*, 1960, 596.

([69]) B. N. Dolgov, Yu. I. Khubodin et N. P. Kharitonov, *Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R.*, 1958, **122**, n° 4, 607.

## III. — Action des bases.

Fuchs et Gilman ([30]) signalent que le trihexylgermane ne donne aucun dégagement d'hydrogène par action de la potasse alcoolique tandis que dans les mêmes conditions le triphénylgermane en donne.

Dans une étude récente sur la solvolyse alcaline des trialcoylsilanes, germanes et stannanes, Schott et Harzdorf ([66]) signalent que la liaison Sn — H est très sensible, la liaison Si — H un peu moins et la liaison Ge — H extrêmement résistante à l'hydrolyse alcaline.

Nous avons pour notre part constaté que les alcoylgermanes des trois types ne réagissent pas de façon notable avec la soude aqueuse à 20 p. 100.

Par contre, un monoalcoylgermane confronté avec la potasse alcoolique à 30 p. 100 donne à 80° un dégagement lent et régulier d'hydrogène.

C'est ainsi que 0,203 g de *n*-$C_6H_{13}GeH_3$ traité par un excès de potasse alcoolique à 30 p. 100 donne après 15 heures de chauffage à 80°, 89,3 $cm^3$ d'hydrogène mesurés à l'appareil de Zéréwitinoff à 21° ce qui correspond à 0° à 82,92 $cm^3$ (97,7 p. 100 de la quantité théorique) :

$$2RGeH_3 + 6OH^- + 6C_2H_5OH(H_2O) \rightarrow (RGeO)_2O + 6H_2 + 6C_2H_5O^-(OH^-) + 3H_2O.$$

Une molécule de trihydrure d'alcoylgermanium dégage ainsi 3 molécules d'hydrogène.

La réaction est un peu plus paresseuse avec les dihydrures.

## IV. — Action des halogènes.

Les hydrures d'alcoylgermanium réagissent vigoureusement avec les halogènes.

L'hydrogène est remplacé par les éléments plus électronégatifs : chlore, brome, iode :

$$R_3GeH + X_2 \rightarrow R_3GeX + XH$$
$$RGeH_3 + 3X_2 \rightarrow RGeX_3 + 3XH.$$

La liaison Ge — C étant respectée en l'absence de catalyseur l'action du brome ou de l'iode en solution dans les solvants organiques (bromure d'éthyle, $CHCl_3$, $CCl_4$, etc.) permet d'isoler les halogénures d'alcoylgermanium quantitativement et dans un excellent état de pureté.

L'action de l'iode pulvérisé sur un excès de dialcoylgermane $(C_4H_9)_2GeH_2$ ou de monoalcoylgermane $(C_4H_9)GeH_3$ à 0° conduit aux iodoalcoylgermanes à liaison Ge — H du type $RXGeH_2$ et $R_2XGeH$ ([77]).

## V. — Action des chlorures minéraux et chlorures d'acide.

Anderson a étudié les propriétés réductrices du triéthylgermane sur certains sels de métaux de transition. Il réduit les sels de Pt, Pd, Au, Hg, à l'état métallique ; $Cu^{II}$ en $Cu^{I}$, $Ti^{IV}$ en $Ti^{III}$ ou $Ti^{II}$, $V^{V}$ en $V^{IV}$ ou $V^{III}$. Le chlorure de cadmium n'est pas réduit ([65]).

Chlorure de germanium $GeCl_4$. — Nous avons observé une réduction du chlorure de germanium en 2 stades ($Ge^{II}$ et $Ge^{0}$) par le triéthylgermane.

1,37 g de $GeCl_4$ (0,0064 mole) sont ajoutés à 4,14 g de triéthylgermane (0,0256 mole). La réaction s'amorce dès la température ordinaire : apparition d'un précipité blanc jaune clair de chlorure germaneux $GeCl_2$. En chauffant progressivement jusqu'à 130°, le précipité de chlorure germaneux vire au jaune puis au brun. On observe un dépôt noir de germanium métallique qui se dépose sur les parois du ballon sous forme de miroir.

Après 8 heures de chauffage à la même température nous recueillons 0,40 g de germanium métallique (0,46 g théorique) et 4,4 g de $(C_2H_5)_3GeCl$. $E_{760}$ : 175° (rdt : 87 p. 100) :

$$4(C_2H_5)_3GeH + GeCl_4 \rightarrow 4(C_2H_5)_3GeCl + Ge + 2H_2.$$

Chlorure d'aluminium. — Il est réduit plus difficilement par le tributylgermane. A la température ordinaire, nous observons un faible dégagement d'hydrogène. Un dépôt noir d'aluminium métallique apparaît vers 130°. Après 6 heures à cette température $(C_4H_9)_3GeCl$ est recueilli avec un rendement de 75 p. 100 :

$$3(C_4H_9)_3GeH + AlCl_3 \rightarrow 3(C_4H_9)_3GeCl + Al + 3/2\ H_2.$$

Tétrachlorure de carbone. — Nous avons d'autre part obtenu un échange quasi quantitatif hydrogène-halogène entre le tributylgermane et $CCl_4$.

En tube scellé 5,30 g de $(C_4H_9)_3GeH$ (0,0216 mole) et 3,40 g de tétrachlorure de carbone (0,0220 mole) sont portés 8 heures à 220°. La distillation fractionnée du mélange permet d'isoler 2,37 g de chloroforme. $E_{760}$ : 61° (90 p. 100) et 5,50 g de $(C_4H_9)_3GeCl$. $E_{760}$ : 267°-268° ; $n_D^{20}$ : 1,467 (rdt : 90 p. 100).

Chlorure de sulfuryle. — Il réagit vigoureusement sur le triéthylgermane dès la température ordinaire. L'halogénation est quantitative :

$$2(C_2H_5)_3GeH + SO_2Cl_2 \rightarrow 2(C_2H_5)_3GeCl + SO_2 + H_2.$$

Le triéthylsilane réagit plus lentement à la température d'ébullition du chlorure de sulfuryle (rdt : 78 p. 100) ([70]).

---

([70]) E. Frainnet, C. Fritsch, A. Bazouin et C. Esclamadon, *Bull. Soc. Chim.*, 1960, 1480.

## VI. — Action des dérivés organiques halogénés.

A l'inverse des dérivés isologues du silicium qui ne sont clivés par les halogénures organiques ([71]) ([72]) et les chlorures d'acide ([73]) qu'en présence de catalyseurs (généralement du type Friedel et Crafts) les alcoylgermanes sont clivés avec une remarquable facilité en l'absence de tout catalyseur :

$$R_3GeH + R'X \rightarrow R_3GeX + R'H$$
$$RGeH_3 + 3R'X \rightarrow RGeX_3 + 3R'H$$
$$R_3GeH + C_6H_5COCl \rightarrow R_3GeCl + C_6H_5CHO.$$

Les dérivés halogénés correspondant $R_3GeX$, $R_2GeX_2$ et $RGeX_3$ sont obtenus dans la plupart des cas avec un rendement quantitatif.

Les réactions des hydrures d'alcoylgermanium sur les halogénures organiques et autres dérivés organiques halogénés paraissent être des réactions de substitution nucléophile.

*a)* **Halogénures d'alcoyles.** — Nous avons observé dans ces types de réactions la réactivité croissante de la liaison Ge — H quand on passe des mono- aux di- et aux trihydrures d'alcoylgermanium.

L'iodure de propyle clive $(C_4H_9)_3GeH$ lentement avec un dégagement de propane. Après un reflux prolongé (3 heures) de l'iodure de propyle en léger excès $(C_4H_9)_3GeI$ : $E_{10}$ : 156, est isolé avec un rendement de 95 p. 100. Dans les mêmes conditions expérimentales à partir de $(i\text{-}C_5H_{11})_3GeH$, nous avons isolé $(i\text{-}C_5H_{11})_3GeI$ pur. $E_{13}$ : 177°-178° ; $n_D^{20}$ : 1,5002 ; $d_4^{20}$ : 1,254. $RM_D$ : Calc. : 96,71. Tr. 96,84.

*Anal.* : $C_{15}H_{33}IGe$ : Calc. p. 100 : Ge, 17,58 , I, 30,73. — Tr. : Ge, 17,5 ; I, 30.55.

Avec $(n\text{-}C_5H_{11})_2GeH_2$ la réaction démarre vers 85° après 1 heure de reflux (100°) $(n\text{-}C_5H_{11})_2GeI_2$. $E_{0,5}$ : 123°. I p. 100 : Calc. : 54,20. Tr. : 54,0 est isolé avec un rendement de 95 p. 100.

L'iodure de propyle clive $C_6H_{13}GeH_3$ dès 60° ; la réaction très rapide est exothermique. Le dégagement de propane mesurée à l'appareil de Zéréwitinoff, correspond à la formation de triiodure $C_6H_{13}GeI_3$ avec un rendement de 96 p. 100. La solubilité du propane dans les réactifs peut expliquer ce résultat légèrement inférieur au volume théorique.

Les bromures d'alcoyles réagissent mais à des températures supérieures de 20° en moyenne à celles observées avec les iodures.

Le tributylgermane est clivé vers 125° par le bromure d'heptyle ; après 4 heures de chauffage vers 150° pour parfaire la réaction, nous isolons avec un rendement de 95 p. 100 $(C_4H_9)_3GeBr$. $E_{12}$ : 144° ; $n_D^{20}$ : 1,4809

([71]) F. C. Whitmore, E. W. Pietrusza et L. H. Sommer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1947, **69**, 2108.

([72]) B. N. Dolgov, S. N. Borisov et M. G. Voronkov, *Zh. Obshch. Khim.*, 1957, **27**, 716.

([73]) J. W. Jenkins et H. W. Post, *J. Org. Chem.*, 1950, **15**, 556.

identique au produit pur ([74]). Le dibutylgermane est clivé par le bromure de butyle au reflux de ce dernier (100°) $(C_4H_9)_2GeBr_2$ est isolé dans un parfait état de pureté. $E_{12}$ : 140° ; $n_D^{20}$ : 1,5110 ; $d_4^{20}$ : 1,565. $RM_D$ : Calc. : 66,24. Tr. : 66,34.

*Anal.* : $C_8H_{18}Br_2Ge$ : Calc. p. 100 : Ge, 20,94 ; Br, 46,10. — Tr. : Ge, 21,0 ; Br, 46,1.

Les bromures organiques réagissent quantitativement dès 85° sur l'hexylgermane et conduisent au tribromure $C_6H_{13}GeBr_3$. $E_{10}$ : 150°. Br p. 100 : Calc. : 60,36. Tr. : 60,1.

Les chlorures d'alcoyles réagissent très régulièrement mais à plus haute température. Après 4 heures de reflux à 170° un mélange de tributylgermane et de chlorure de *n*-heptyle en léger excès (30 p. 100) conduit à $(C_4H_9)_3GeCl$ avec un rendement de 80 p. 100.

Le chlorure de trityle $(C_6H_5)_3CCl$ dans lequel l'halogène est particulièrement mobile réagit quantitativement sur $(C_4H_9)_2GeH_2$.

$(C_4H_9)_2GeCl_2$. $E_{22}$ : 121°. Cl p. 100 : Calc. : 27,56. Tr. : 27,4 est isolé dans un excellent état de pureté. Le triphénylméthane est également caractérisé (F. : 93°).

Les halogénures d'allyle (bromure et chlorure) sont réduits sans catalyseur par les trialcoylgermanes avec dégagement de propène :

$$(C_4H_9)_3GeH + BrCH_2 — CH = CH_2 \rightarrow (C_4H_9)_3GeBr + CH_3CH = CH_2.$$

Même en présence de catalyseurs d'addition classiques (amiante platiné ou acide chloroplatinique) nous n'avons jamais obtenu la réaction d'addition sur la double liaison signalée avec le trichlorogermane ([19]) sans catalyseur et les triorganosilanes ([75]) sous certaines conditions expérimentales (radiations U.-V. en particulier).

*b)* **Les halogénures nucléaires.** — Ils réagissent beaucoup plus difficilement ; nous n'avons observé aucune réaction entre $(C_4H_9)_2GeH_2$ et le chlorobenzène après 6 heures de chauffage à reflux.

Par contre, dans les mêmes conditions expérimentales l'iodobenzène est réduit en benzène par le même hydrure avec un rendement de 40 p. 100.

*c)* **Les chlorures d'acides organiques.** — Le chlorure de benzoyle qui ne réagit pas sur les alcoylsilanes en l'absence de catalyseur ([73]) nous a donné avec $(C_4H_9)_3GeH$ une réaction des plus régulières.

A 200° nous avons clivage et formation de $(C_4H_9)_3GeCl$ avec un rendement de 70 p. 100 :

$$(C_4H_9)_3GeH + C_6H_5COCl \rightarrow (C_4H_9)_3GeCl + C_6H_5CHO.$$

Le benzaldéhyde a été caractérisé par les réactifs usuels des aldéhydes.

---

([74]) H. H. Anderson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 5800.
([75]) G. Schott et E. Fischer, *Chem. Ber.*, 1960, **93**, n° 11, 2525.

*d)* **L'éther chlorométhylique.** — Il est réduit quantitativement en oxyde de méthyle au reflux :

$$CH_3COCH_2Cl + (C_2H_5)_3GeH \rightarrow (C_2H_5)_3GeCl + CH_3OCH_3.$$

Le triéthylsilane semble réagir plus difficilement ; il est signalé l'emploi de catalyseurs ($ZnCl_2$) ([76]).

*e)* **Dihalogénures de dialcoylgermanium.** — Un autre type d'échange hydrogène-halogène a été réalisé à partir des dihalogénures de dialcoylgermanium et des monohydrures de trialcoylgermanium :

$$R_2GeX_2 + R_3GeH \rightarrow R_2GeHX + R_3GeX \quad X = Cl, Br.$$

La réaction d'échange est exothermique en présence de catalyseurs (chlorure ou bromure d'aluminium respectivement) et quasi quantitative après 2 heures de reflux. Les nouveaux halogéno-hydrures ont été identifiés par spectroscopie infra-rouge, la bande d'absorption Ge — H se situant à 2 061 $cm^{-1}$ dans $R_2GeHCl$, et 2 053 $cm^{-1}$ dans $R_2GeHBr$ ([43]).

Nous n'avons pas observé toutefois la formation de dihydrures $R_2GeH_2$ obtenue dans une réaction du même type sur les alcoylsilanes ([71])

$$(C_2H_5)_3SiH + (C_2H_5)SiCl_2 \xrightarrow{AlCl_3} (C_2H_5)_3SiCl + (C_2H_5)_2SiHCl + (C_2H_5)_2SiH_2.$$

Dans un ballon rodé de 25 $cm^3$ surmonté d'un réfrigérant droit et sous azote 8,3 g de $(C_2H_5)_2GeCl_2$ (0,041 mole). $E_{760}$ : 173° sont mélangés à la quantité stœchiométrique de triéthylgermane : 6,58 g. On ajoute au mélange 0,2 g de chlorure d'aluminium en agitant. Il se produit alors une réaction exothermique et un dégagement de bulles gazeuses à partir du catalyseur. Le mélange toujours agité est chauffé à 150° pendant 2 heures.

La distillation du mélange réactionnel filtré donne deux importantes fractions.

A partir de la première fraction $E_{760}$ : 135°-150° (5 g) on isole après nouvelle rectification 3,5 g de liquide incolore à forte odeur de chlorure d'alcoylgermanium. $E_{760}$ : 135°-140° ; $n_D^{20} = 1{,}4586$. Cl p. 100 : Calc. : 21,20. Tr. : 21,00 (rdt : 51 p. 100), qui est du chlorohydrure de diéthylgermanium $(C_2H_5)_2GeHCl$ souillé de monochlorure $(C_2H_5)_3GeCl$.

Cette fraction donne, au spectre infra-rouge, la bande caractéristique des chlorohydrures d'alcoylgermanium $R_2GeHCl$. Ge — H : 2 061 $cm^{-1}$ ([43]).

La deuxième fraction $E_{760}$ : 150°-175° ; $n_D^{20}$ : 1,4619, Cl p. 100 : Tr. : 19,0 est principalement du monochlorure $(C_2H_5)_3GeCl$. Cl p. 100 : Calc. : 18,2.

([76]) E. Frainnet et C. Fritsch, *Bull. Soc. Chim.*, 1960, 596.

Dans les mêmes conditions expérimentales un mélange équimoléculaire de $(C_2H_5)_2GeBr_2$ et de $(C_2H_5)_3GeH$ en présence de bromure d'aluminium conduit à $(C_2H_5)_2GeHBr$, avec un rendement de 30 p. 100. Dans ce cas également, le bromohydrure n'a pu être isolé parfaitement pur, mais a été caractérisé par spectroscopie infra-rouge. Ge — H 2 053 $cm^{-1}$ (caractéristique des bromohydrures d'alcoylgermanium $R_2GeHBr$).

La réduction de $(C_2H_5)_2GeI_2$ par $(C_2H_5)_3GeH$ en présence d'iodure d'aluminium a échoué.

*f)* **Nouvelle préparation d'halogéno-hydrures d'alcoylgermanium.** — Il est beaucoup plus avantageux de préparer les halogéno-hydrures de dialcoylgermanium du type $R_2GeHX$ par clivage partiel d'un dialcoylgermane par un défaut d'halogénure organique suivant la réaction générale :

$$R_2GeH_2 + R'X \rightarrow R_2GeHX + R'H.$$

Les chlorohydrures sont facilement préparés par action de l'éther chlorométhylique sur $R_2GeH_2$ :

$$R_2GeH_2 + ClCH_2OCH_3 \rightarrow R_2GeHCl + CH_3OCH_3.$$

A 7,43 g de dibutylgermane (0,039 mole) sont mélangés 2,02 g d'éther chlorométhylique (0,025 mole : 64 p. 100 de la quantité théorique). On porte au reflux de l'éther chlorométhylique (59°) ; la réaction est immédiate à cette température. Après 15 minutes de chauffage au bain-marie on ne note plus aucun reflux.

La distillation fractionnée du mélange conduit à 2,8 g de $(C_4H_9)_2GeH_2$ (38 p. 100) et 4,4 g de liquide. $E_{40}$ : 116°-122° ; $n_D^{20}$ : 1,4600 qui conduit après nouvelle rectification au $(C_4H_9)_2GeHCl$ pur. $E_{30}$ : 115° ; $n_D^{20}$ : 1,4620 ; $d_4^{20}$ : 1,110 sensiblement identique au dérivé isolé par clivage par $HgCl_2$ ([77]). Le rendement calculé par rapport à l'éther chlorométhylique est de 80 p. 100.

De la même façon et sensiblement avec les mêmes rendements nous avons isolé à partir du diéthylgermane $(C_2H_5)_2GeHCl$ : $E_{760}$ : 136° ; $n_D^{20}$ : 1,4572 ; $d_4^{20}$ : 1,2409. $RM_D$ : Calc. : 36,64. Tr. : 36,70.

*Anal.* : $C_4H_{11}ClGe$ : Calc. p. 100 : Ge, 43,42 ; Cl, 21,20. — Tr. : Ge, 43,2 ; Cl, 21,1.

Le clivage de $(C_2H_5)_2GeH_2$ et $(n\text{-}C_4H_9)_2GeH_2$ par 70 p. 100 de la quantité théorique de bromure de butyle au reflux conduit aux bromohydrures d'alcoylgermanium, $R_2GeHBr$ avec un rendement de 45 p. 100 :

$$(C_2H_5)_2GeH_2 + C_4H_9Br \rightarrow (C_2H_5)_2GeHBr + C_4H_{10}.$$

$(C_2H_5)_2GeHBr$ : $E_{760}$ : 153° ; $n_D^{20}$ : 1,4888 ; $d_4^{20}$ : 1,5340. $RM_D$ : Calc. : 40,14. Tr. : 39,80.

*Anal.* : $C_4H_{11}BrGe$ : Calc. p. 100 : Ge, 34,30 ; Br : 37,75. — Tr. : Ge, 34,1 ; Br, 37,6.

Dans les mêmes conditions expérimentales l'iodure de propyle (65 p. 100 de la quantité théorique) clive au reflux $(C_4H_9)_2GeH_2$ et $(C_2H_5)_2GeH_2$.

Les iodohydrures de dialcoylgermanium correspondants sont isolés avec des rendements de 40 p. 100.

Le rendement est abaissé par la formation d'une quantité notable de diiodure $R_2GeI_2$. $(C_2H_5)_2GeHI$. $E_{23}$ : 70° ; $n_D^{20}$ : 1,5382 ; $d_4^{20}$ : 1,7717. $RM_M$ : Calc. : 45,74. Tr. : 45,67.

*Anal.* : $C_4H_{11}IGe$ : Calc. p. 100 : Ge, 28,07 ; I, 49,06. — Tr. : Ge, 27,9 ; I, 48,95.

Anderson a récemment préparé les halogénohydrures de la série butylée $(C_4H_9)_2GeHX$ et $C_4H_9GeX_2H$ en utilisant les sels mercuriques et l'iode comme agents de clivage ([77]) ([78]).

Un rendement supérieur à celui que nous avons obtenu est signalé dans la préparation des bromohydrures notamment. Les stannanes correspondants n'ont pas été isolés ([36]).

Anderson signale une réactivité plus importante des halogénohydrures d'alcoylgermanium vis-à-vis des halogènes et des halogénures comparée à celle des halogénosilanes isologues. Mais ils sont beaucoup moins réactifs que ces derniers envers l'eau et la soude aqueuse. Nous avons observé que le traitement par l'eau du diéthyliodogermane $(C_2H_5)_2GeHI$ ne conduit pas comme pour le diéthyliodosilane ([79]) au digermoxane attendu.

L'action du carbonate d'argent sur le dibutyliodogermane $(C_4H_9)_2GeHI$ n'a pas donné la réaction signalée avec le diméthyliodosilane ([80]) :

$$2(CH_3)_2SiHI + CO_3Ag_2 \rightarrow (CH_3)_2Si(H) - O - Si(H)(CH_3)_2 + 2AgI + CO_2.$$

Il y a hydrolyse complète des liaisons Ge — H et Ge — I et formation de $((C_4H_9)_2GeO)_n$. $E_1$ : 180° ; $n_D^{20}$ : 1,4713 ; $d_4^{20}$ : 1,1582.

*Anal.* : $(C_8H_{18}OGe)_n$ : Calc. p. 100 : C, 47,37 ; H, 8,94 ; Ge, 35,8. — Tr. : C, 47,53 ; H, 9,05 ; Ge, 35,6.

Les constantes de ce dérivé sont en bon accord avec Anderson ([78]).

La présence d'halogènes dans la molécule de ces nouveaux halogénohydrures doit accroître sensiblement la labilité de la liaison Ge — H.

Ces nouveaux dérivés seront sans nul doute de nouveaux et précieux agents de synthèse, dans la chimie organique du germanium.

---

([77]) H. H. Anderson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1960, **82**, 3016.
([78]) H. H. Anderson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1961, **83**, 547.
([79]) H. H. Anderson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1958, **80**, 5083.
([80]) H. J. Emeleus et L. E. Smythe, *J. Chem. Soc.*, 1958, 609.

## CONCLUSION

Dans ce présent travail ont été exposés tout d'abord :

1° Les procédés de synthèse d'une vingtaine de nouveaux hydrures d'alcoylgermanium des trois types : $R_3GeH$, $R_2GeH_2$, $RGeH_3$, soit par réduction des halogénures d'alcoylgermanium au moyen de l'hydrure double de lithium et d'aluminium soit par réduction des mêmes halogénures au moyen du borohydrure de sodium au sein du tétrahydrofuranne. Des rendements quantitatifs ont été obtenus par les deux méthodes dans la préparation des monohydrures $R_3GeH$. Par contre, la réduction des di- et trihalogénures d'alcoylgermanium par $LiAlH_4$ paraît préférable.

Nous avons enregistré les spectres d'absorption infra-rouge de ces composés. Les spectres présentent tous une forte bande d'absorption dans la région de 2 000-2 100 $cm^{-1}$ correspondant à la vibration de valence du groupement Ge — H. L'effet inductif de certains substituants sur la position de la bande Ge — H est ensuite discuté.

2° La grande réactivité des hydrures d'alcoylgermanium vis-à-vis des liaisons insaturées carbone-carbone a permis la synthèse directe et rapide de germanes fonctionnellement substitués :

$$R_3GeH + CH_2 = CHR' \rightarrow R_3GeCH_2CH_2R' \text{ (R' substituant fonctionnel).}$$

Diverses fonctions organiques telles que les fonctions alcool, aldéhyde, cétone, acide, ester, éther-oxyde, nitrile, amine, mercaptan, sont greffées dans les molécules organogermaniques en position $\beta$ ou $\gamma$ de l'atome de germanium.

Des germanes d'un type nouveau $R_2GeCH_2CH_2R'$ ont été isolés.

$$\begin{array}{c} \\ | \\ H \end{array}$$

Nous avons observé une très grande réactivité des dérivés à doubles liaisons conjuguées tels que l'acrylonotrile, l'acide acrylique et ses esters, la vinylméthylcétone qui s'additionnent très facilement sans catalyseur.

Les éthers-oxydes vinyliques à double liaison nucléophile réagissent aussi remarquablement. Il a été possible de greffer par addition à un trihydrure trois fonctions éther-oxyde dans une molécule organogermanique. Par contre, les dérivés allyliques tels que le cyanure d'allyle, l'allylamine, l'alcool allylique, l'allylmercaptan ne s'additionnent qu'en présence de catalyseurs platinés.

Les réactions d'addition sont du type anti-Markownikoff. Les dérivés obtenus ont généralement une structure linéaire.

La grande efficacité des catalyseurs platinés (amiante platiné et

acide chloroplatinique) même en présence d'hydroquinone permet d'envisager un mécanisme d'addition ionique et non radicalaire.

3° L'addition des hydrures d'alcoylgermanium aux dérivés acétyléniques vrais a permis d'isoler des dérivés organogermaniques renfermant dans une même chaîne carbonée une fonction éthylénique en α et une fonction organique en β de l'atome de germanium :

$$R_3GeH + HC \equiv CR' \rightarrow R_3GeCH = CH - R' \text{ (R' substituant fonctionnel).}$$

La condensation de trois molécules d'heptyne-1 sur une molécule de trihydrure a permis d'isoler un tétraalcoylgermane à trois fonctions éthyléniques. La double liaison de ces germanes subit classiquement la rupture oxydante par le permanganate de potassium en solution à 5 p. 100.

L'hydrogénation catalytique conduit à des dérivés saturés identiques à ceux obtenus par addition des hydrures aux alcènes correspondants.

Le dérivé $R_3GeCH = CHC_6H_5$ n'a pas donné de réactions d'addition avec le brome ; même à basse température il y a clivage de la liaison Ge — C en position α de la double liaison.

Un nouveau type de germane $R_2GeCH = CHR'$ a été préparé. Ces

$$\begin{array}{c} | \\ H \end{array}$$

molécules subissent facilement la polymérisation.

4° La condensation des hydrures d'alcoylgermanium avec les diazodérivés en milieu benzénique ou éthéré (méthode de M. Lesbre) a permis d'isoler des dérivés organogermaniques fonctionnellement substitués en α :

$$R_3GeH + N_2CH - R' \rightarrow R_3GeCH_2 - R' + N_2 \text{ (R' substituant fonctionnel).}$$

Comme dans les stannanes et les silanes isologues la présence d'un groupement fonctionnel en α affaiblit considérablement la liaison germanium-carbone de la chaîne aliphatique substituée. Les chaînes fonctionnellement substituées en β ou γ paraissent beaucoup plus fortement liées à l'atome de germanium.

Ces diverses méthodes nous ont permis de préparer 51 nouveaux dérivés organiques du germanium fonctionnellement substitués.

5° L'étude de la mobilité de l'hydrogène dans les hydrures d'alcoylgermanium nous a conduit à étudier l'action des dérivés organomagnésiens mixtes sur ces dérivés. Il est apparu que l'hydrogène de la liaison Ge — H n'est pas un hydrogène « acide ». La rupture de la liaison Ge — H se faisant généralement avec formation d'un ion hydrure $H^-$. Les réactions de caractérisation des hydrogènes « acides » telles que la réaction de Mannich ont régulièrement échoué.

Par contre, les organo-magnésiens actifs RMgX (R = allyl, benzyl) alcoylent les germanes dans le tétrahydrofuranne bouillant :

$$R_2GeH_2 + R'MgX \rightarrow R_2R'GeH + MgXH.$$

6° Dans une dernière partie nous avons étudié la réactivité de la liaison Ge — H vis-à-vis d'un grand nombre de dérivés minéraux et organiques (généralement les dérivés halogénés).

Nous avons observé une réactivité extrêmement faible des hydrures d'alcoylgermanium avec certains réactifs polaires tels que les hydracides et les alcalis en solution aqueuse. Ceci peut s'expliquer par la haute électronégativité de l'élément germanium qui confère à la liaison Ge — H un caractère ionique moins accentué que les liaisons Si — H et Sn — H et la rapproche de la liaison C — H.

Les réactions d'échange hydrogène-halogène avec des composés organiques halogénés paraissent être des réactions de substitution nucléophile, un halogène se substituant très facilement à l'hydrogène sur l'atome de germanium.

Le pouvoir réducteur des hydrures d'alcoylgermanium apparaît nettement dans ces dernières réactions.

Le clivage partiel des polyhydrures par les composés organiques, halogénés et certains halogénures minéraux, a permis d'isoler de nouveaux halogénohydrures d'alcoylgermanium du type $R_2GeHX$ qui s'avèrent être extrêmement réactifs.

Les propriétés physiques des hydrures d'alcoylgermanium sont intermédiaires entre celles des hydrures isologues du silicium et de l'étain. Cependant, leur grande stabilité et leur étude spectrale infra-rouge ont permis de relever de grandes analogies avec les silanes.

L'étude de leur comportement chimique, mis à part leur faible réactivité vis-à-vis de certains réactifs polaires, a permis par contre, une comparaison quelquefois avantageuse avec les alcoylstannanes, notamment dans les réactions de condensation avec les liaisons insaturées carbone-carbone, les diazodérivés et les réactions d'échange avec les dérivés organiques halogénés.

*(Laboratoires de Chimie organique et des Organométalliques*
*du* Professeur Michel LESBRE.
*Faculté des Sciences de Toulouse).*

---

Imprimé avec les *Annales de Chimie*. *Le Gérant :* G. MASSON.

DÉPÔT LÉGAL : 1961, 2e TRIMESTRE, N° D'ORDRE 3629, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS
*Printed in France.* IMPRIMERIE BARNÉOUD S. A. (31.0566), LAVAL, N° 4173. — 7-1961.

# DEUXIÈME THÈSE

## PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

**Propriétés semiconductrices**
**des alliages germanium-silicium.**

Vu et approuvé :

Toulouse, le 8 juillet 1961.

*Le Doyen de la Faculté des Sciences,*

E. DURAND.

Vu et permis d'imprimer :

Toulouse, le 10 juillet 1961.

*Le Recteur de l'Université de Toulouse,*

P. DOTTIN.

J. SATGÉ